

**Transportuntersuchungen am Trennrohr
mittels des Radioisotops C - 14**

Horst Brümmer

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0003

Transportuntersuchungen am Trennrohr
mittels des Radioisotops C-14

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig - Maximilian - Universität
München

vorgelegt
von
Horst Brümmer
aus
München

März 1961



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 21.6.61

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom W.S. 1958/59 bis W.S. 1960/61 am Institut für Physikalische Chemie der Universität München angefertigt.

Der Leiter des Instituts war Herr Prof. Dr. G.M. Schwab.

Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit gehen auf Herrn Prof. Dr. G. Dickel zurück.

Ihnen möchte ich an dieser Stelle für ihren persönlichen Rat und ihre Unterstützung beim Zustandekommen dieser Arbeit danken.

Dem Fond der Chemie sei für die gewährte finanzielle Unterstützung gedankt.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Theorie des Transportes	2
2.1. Die Transportgleichung	2
2.2. Spezielle Lösungen der allgemeinen Transportgleichung	4
2.2.1. Endeinstellung ohne Entnahme	4
2.2.2. Berechnung der Endkonzentration aus der homogenisierten Endkonzentration	5
2.2.3. Anfangstransport ohne Entnahme	7
2.3. Experimenteller Anfangstransport	7
2.4. Werte der Korrekturfaktoren für die Umrechnung des ebenen auf das radiale Problem	10
3. Experimenteller Teil	12
3.1. Das Trennrohr	12
3.2. Die Entnahmeapparatur	14
3.3. Elektronischer Meßteil	17
3.3.1. Elektronisch stabilisierter Netzteil	17
3.3.2. Die Hochspannungsanlage	18
3.3.3. Der Vorverstärker	18
3.4. Zählrohr zum Nachweis der β -Strahlung des C-14	19

Forts.	Inhaltsverzeichnis	Seite
4.	Meßergebnisse und Diskussion	25
4.1.	Problemstellung	25
4.2.	Methodik der Versuche	25
4.2.1.	Bereitung des Isotopengemisches	25
4.2.2.	Versuchsführung und Meßergebnisse	26
4.2.3.	Umrechnung der Impulsrate in die Molenbrüche	26
4.3.	Auswertung der Meßergebnisse	28
4.3.1.	Der experimentelle Anfangstransport	28
4.3.2.	Bestimmung der Ausgangskonzentration aus dem experimentellen Anfangstransport und der homogenisierten Konzentration	32
4.3.3.	Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors α aus dem experimentellen Anfangstransport	33
4.3.4.	Bestimmung der Endkonzentration aus der homogenisierten Endkonzentration und experimentelle Ermittlung von P_K	37
4.3.5.	Berechnung des theoretischen Anfangstransportes und Bestimmung von f_T	41
5.	Fehlerdiskussion	42
5.1.	Systematische Fehler	42
5.1.1.	Unkontrollierbare scheinbare Trenneffekte	42
5.1.2.	Arbeiten ohne Antikoinzidenzschaltung	43
5.1.3.	Adsorption an der Zählrohroberfläche	43
5.2.	Spezifische Fehler	44
5.2.1.	Durch die äußeren Bedingungen verursachte Fehler	44

Forts. Inhaltsverzeichnis	Seite
5.2.2. Durch die Zählanlage bedingte Fehler	45
5.3. Abweichungen des Experimentes von der Theorie	46
6. Zusammenfassung	47
7. Literaturverzeichnis	48
8. Anhang	

1. Einleitung und Problemstellung

Das von Clusius und Dickel (1) 1938 entwickelte Trennrohrverfahren bietet die Möglichkeit, Gas- und Isotopengemische in ihre Komponenten aufzuspalten. Es war daher ein naheliegender Gedanke, diese Methode quantitativ zur analytischen Bestimmung solcher Gemische heranzuziehen, deren eine Komponente in sehr geringen Konzentrationen vorliegt und deren Messung auf chemischem oder physikalischem Wege infolge der Kleinheit dieser Komponente große Schwierigkeiten bereiten würde. Durch den im Trennrohr erzielbaren Anreicherungs-effekt rücken diese jedoch wieder in das mit normalen Meßverfahren erfaßbare Gebiet. Die Theorie liefert uns nun verschiedene Möglichkeiten, aus der gemessenen Anreicherung auf die ursprünglich vorliegende Konzentration zu schließen. Einmal läßt man sich das Trennrohr bis zum Endgleichgewicht einstellen, d.h. bis sich die Konzentrationsverteilung im Trennrohr nicht mehr ändert. Diese Methode ist jedoch nicht sehr genau, da sie weitgehende Abweichungen von der Theorie zeigt und anfällig gegenüber äußeren Einflüssen ist. Anders liegen die Verhältnisse bei der Transportmethode (2); hier verfolgt man die Änderung der Konzentration mit der Zeit. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es weitgehend unempfindlich gegen äußere Störungen ist und zugleich von der Theorie sehr genau erfaßt wird. Eine von Dickel erkannte Anwendungsmöglichkeit des Trennrohrverfahrens war eine Verbesserung der Altersbestimmung mittels der C-14-Methode. Dafür war es nun wichtig, das Verhalten des Transportes bei Konzentrationen zu kennen, die in oder etliches über der Größenordnung der bei Isotopengemischen vorkommenden lagen, aber noch weit unterhalb der bisher an Gasgemischen auf physikalisch-chemischem Wege gemessenen. In der vorliegenden Arbeit soll die obenerwähnte Transportmethode bei verschiedenen kleinen Isotopenkonzentrationen auf ihre Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, sowie die ihr innewohnenden Fehler untersucht werden.

2. Theorie des Transportes

Diese Arbeit hält sich in Theorie und Symbolik an die Dickelschen Veröffentlichungen (3).

2.1. Die Transportgleichung

Sie stellt die Grundlage für die Trennung von Gas- bzw. Isotopengemischen dar.

$$\tau = \tau_A - K \frac{dr}{dx} + \sigma(r - r_A) \quad (1)$$

Der Transport τ ist die pro Zeiteinheit durch einen Querschnitt des Trennraumes beförderte Menge einer Komponenten des Gases, ausgedrückt in Gramm, r der Molenbruch dieser Komponenten; τ_A , der Anfangstransport, entspricht dem eigentlichen anreichernden Effekt. $\frac{dr}{dx}$ bezeichnet den sich in der Längsrichtung einstellenden Konzentrationsgradienten mit einem Proportionalitätsfaktor K . Wie aus Gl. 1) hervorgeht, wirkt $K \frac{dr}{dx}$ dem anreichernden Effekt entgegen und kennzeichnet die normale Rückdiffusion und die Konvektionsströmung. $\sigma(r - r_A)$ ist der Transport bei kontinuierlicher Entnahme aus dem Trennrohr. Aus der Theorie ergibt sich für τ_A und die beiden Konstanten in Gl. 1)

$$\tau_A = \frac{v}{S} \cdot g \cdot S \cdot \Delta c_l \cdot \bar{w} \cdot f \cdot \varphi' \quad (2a)$$

und

$$K = g \cdot S \cdot D \left[0.1 \cdot \frac{\bar{w}^2 \cdot \Delta x^2}{D} \cdot \psi' \cdot P_K + \chi' \right] \quad (3a)$$

wobei

$$\Delta c_l = k_t \cdot \frac{\Delta T}{T} = \alpha \cdot f(1-f) \frac{\Delta T}{T} = \alpha \cdot f \bar{f} \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad (2b)$$

der Elementareffekt und $\bar{w}$ die mittlere Umlaufgeschwindigkeit ist; letztere ist eine Funktion des Abstandes von kalter und heißer Wand und des Temperaturgefälles

$$\bar{w} = \frac{S \cdot g}{\eta \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \Delta x^2$$

Die Korrekturfaktoren φ' , ψ' und χ' bzw. f_T und P_K sind Größen, die die Umrechnung des ebenen auf das radiale Problem bzw. die Abweichungen des Experimentes von der Theorie berücksichtigen; dabei schließt P_K die im Trennrohr auftretenden parasitären Strömungen mit ein. Im Entnahmeterm ist

$$\sigma = q \cdot p \cdot v. \quad (4)$$

Führen wir in die Gleichungen (2a) und (3a)

$$u = \frac{\bar{w} \cdot \Delta x}{D}$$

als einen dimensionslosen Parameter des Umlaufs ein, der von der Art des zu trennenden Gemisches und den äußeren Bedingungen unabhängig ist, so erhalten wir für

$$\tau_A = \frac{4}{\pi} \cdot q \cdot p \cdot \Delta c \cdot \frac{u \cdot D}{\Delta x} \cdot f_T \cdot \varphi' \quad (2)$$

und

$$K = q \cdot p \cdot D (0.1 u^2 \cdot \psi' \cdot P_K + \chi'). \quad (3)$$

In der folgenden Übersicht sind die in die Transportgleichung eingehenden Größen zusammengefaßt

- ρ = Dichte des Gasgemisches
- η = Zähigkeit des Gemisches
- g = Erdbeschleunigung
- T = mittlere Temperatur des Trennrohres in $^{\circ}\text{K}$
- ΔT = Temperaturdifferenz zwischen kalter und heißer Wand
- q = Trennfläche
- v = Entnahmegeschwindigkeit
- l = Länge des Trennraumes in cm
- Δc = elementarer Konzentrationsunterschied zwischen kalter und heißer Wand
- α = Thermodiffusionsfaktor
- k_t = Thermodiffusionskonstante

2.2. Spezielle Lösungen der allgemeinen Transportgleichung

2.2.1. Endeinstellung ohne Entnahme

Mittels Gl. 1) gelangt man unmittelbar zu einer Gleichung für die Endeinstellung ohne Entnahme, da dann $\sigma = 0$.

Die Endeinstellung des Trennrohres ist dann erreicht, wenn $\tau = 0$, d.h. wenn die Rückdiffusion dem anreichern- den Effekt gleich wird. Damit vereinfacht sich Gl. 1) zu

$$0 = -K \frac{d\tau}{dx} + \tau_A \quad (5)$$

Einsetzen der Werte von τ_A und K unter Berücksichtigung von

$$\alpha \cdot \frac{\Delta T}{T} = \Delta c / u^* \quad \text{und} \quad \bar{w} = \frac{u \cdot D}{\Delta x}$$

ergibt

$$\frac{d\tau}{\tau(1-\tau)} = \frac{\frac{4}{15} \Delta c / u^* \cdot u \cdot f\tau}{(0.1u^* \gamma' \cdot p_K + \gamma') \Delta x} \cdot dx \quad (5a)$$

und nach Integration

$$q_K = \exp \frac{\frac{4}{15} \Delta c / u^* \cdot u \cdot f\tau}{0.1u^* \gamma' \cdot p_K + \gamma'} \cdot \frac{l}{\Delta x} = \frac{\left[\frac{\tau}{1-\tau} \right]_E}{\left[\frac{\tau}{1-\tau} \right]_A} \quad (6a)$$

q_K wird als der Trennfaktor bezeichnet; er nimmt exponentiell mit der Länge l des Trennrohres zu.

τ_E ist die Konzentration am Anreicherungs-ende, τ_A die Konzentration am entgegengesetzten Ende. Beim Arbeiten mit einem Vorratsbehälter ist τ_A die Ausgangskonzentration der anzureichernden Komponenten.

Logarithmiert ergibt Gl. 6a)

$$\ln q = T_t = \frac{f\tau \cdot t^*}{0.1u^* \gamma' \cdot p_K + \gamma'} \cdot \frac{l}{\Delta x} \quad (6)$$

T_t ist die theoretische Trennrohrgröße für die Trennung ohne Entnahme. Dabei ist

$$t = \frac{4}{15} \Delta c / u \quad \text{und} \quad t^* = \frac{t}{\tau(1-\tau)}$$

Gl. 6) gestattet es uns, Aussagen über die Größe P_K zu machen, die die Abweichungen des Experiments von der Theorie beinhaltet. Es ist

$$P_K = \frac{\frac{V}{V_0} \cdot \bar{c} \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot l}{\ln q \cdot 0.14 \cdot \gamma' \cdot P_K \cdot \Delta x} - \frac{\chi'}{0.14 \cdot \gamma'} \quad (6b)$$

2.2.2. Berechnung der Endkonzentration aus der mittleren homogenisierten Endkonzentration

Zur Bestimmung von P_K ist die Kenntnis der Endkonzentration notwendig. Bei unseren Versuchen wurde jedoch nur die homogenisierte Endkonzentration f_m , die sich aus dem Inhalt des Trennrohres und des Endbehälters zusammensetzt, gemessen. Um aus dieser die jeweilige Endkonzentration zu bestimmen, können wir folgende Überlegungen anstellen:

Nach dem oben Gesagten muß

$$f_m = \frac{V_R \cdot \bar{f} + V_E \cdot f_E}{V_R + V_E} \quad (7a)$$

sein. In dieser Gleichung sind sowohl $\bar{f}$, die mittlere Konzentration im Trennrohr, als auch f_E , die Endkonzentration unbekannt. $\bar{f}$ ist jedoch eine Funktion von f und der Länge des Trennrohres l , da von dieser die Anreicherung A abhängig ist. Es ist

$$\bar{f} = \frac{1}{l} \int_0^l f(l) dl \quad (8a)$$

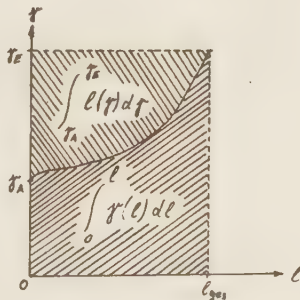
oder auch, wie aus nebenstehender Skizze zu ersehen ist,

$$\bar{f} = f_E - \frac{1}{l} \int_{f_E}^{f_R} l(f) df \quad (8)$$

Quantitativ ist uns dieser Zusammenhang von f und l in dem Ausdruck für den Trennfaktor gegeben

$$\ln q = T_t' l = \ln \frac{f(1-f_R)}{f_R(1-f)} \quad (9)$$

wobei $T_t' = \text{const.}$



Aus Gl. 9) erhalten wir

$$1 = \frac{1}{T_t'} \cdot \ln \frac{r(1-r_A)}{r_A(1-r)} \quad (9a)$$

Durch Einsetzen von (9a) in (8) ergibt sich

$$\bar{r} = r_E - \frac{1}{T_t'} \int_{r_A}^{r_E} \ln \frac{r(1-r_A)}{r_A(1-r)} dr \quad (10a)$$

Für $1 = 1_{\text{ges}}$ wird $T_t' \cdot 1 = T_t$ und damit Gl. 10a)

$$\bar{r} = r_E - \frac{1}{T_t} \int_{r_A}^{r_E} \ln \frac{r(1-r_A)}{r_A(1-r)} dr \quad (10)$$

Die Integration dieser Gleichung liefert

$$\bar{r} = \frac{\ln \frac{1-r_E}{1-r_A} - \ln \frac{1-r_A}{1-r_A}}{\ln \frac{r_E}{r_A} - \ln \frac{1-r_A}{1-r_A}} \quad (11)$$

Dieser Ausdruck ist in seiner obigen Form nicht brauchbar und muß weiter vereinfacht werden.

Dazu entwickeln wir den Zähler in eine Reihe und brechen nach dem ersten Gliede ab

$$\ln \frac{1-(r_A+\Delta r)}{1-r_A} = \ln \left(1 - \frac{\Delta r}{1-r_A} \right) \approx -\Delta r,$$

da $1 - r_A \approx 1$.

Damit wird (11)

$$\bar{r} = \frac{-\Delta r}{\ln \frac{r_E}{r_A} - \ln \frac{1-r_A}{1-r_A}} \quad (11a)$$

da auch $1 - r_E \approx 1$, können wir das zweite Glied des Nenners in Gl. 11a) vernachlässigen; wir erhalten die endgültige Formel für die mittlere Trennröhrkonzentration

$$\bar{r} = \frac{r_E - r_A}{\ln r_E - \ln r_A} \quad (12)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 7a) ein, so ergibt sich eine Gleichung, in der sich r_E nicht explizit darstellen läßt. Ihre Lösung muß auf graphischem Wege gefunden werden (sh. 4.3.4.).

2.2.3. Der Anfangstransport ohne Entnahme

Dazu gehen wir wieder von der vereinfachten Transportgleichung aus

$$\tau = \tau_A - K \frac{dr}{dt} \quad (1a)$$

Eine unmittelbare Anwendung dieser Gleichung ist wegen des Gliedes $K \frac{dr}{dt}$ nicht möglich.

Beschränkt man sich jedoch auf nicht allzulange Anreicherungszeiten, so wird $\frac{dr}{dt}$ vernachlässigbar, d.h. $\tau = \tau_A$. Maßgebend dafür ist das Verhalten von $\frac{dr}{dt}$ am vorratsbehälterseitigen Ende. Da sich aber der Konzentrationsgradient vom entgegengesetzten Ende her aufbaut, wird τ solange gleich τ_A , bis sich am vorratsbehälterseitigen Ende $\frac{dr}{dt}$ bemerkbar macht. Damit ist zugleich die Unempfindlichkeit der Transportmethode erklärt: Äußere Störungen verändern $\frac{dr}{dt}$; da sich aber diese Transportverminderung dem vorratsbehälterseitigen Ende zuschiebt, ist diese solange auf den Transport ohne Einfluß, als sie weit genug von dort entfernt ist.

Unter den oben gemachten Voraussetzungen ist also der Gesamttransport mit dem Anfangstransport identisch. Er ist theoretisch durch

$$\tau_A = \frac{V}{A} \cdot \alpha \cdot f_r \cdot r(1-r) \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot q \cdot p^2}{192 \eta} \cdot \Delta x^2 \cdot \varphi' \quad (13)$$

gegeben.

2.3. Der experimentelle Anfangstransport

Arbeiten wir mit Vorrats- und Endbehälter, so können wir für den experimentellen Anfangstransport folgende Überlegungen anstellen:

Ist r_r die homogenisierte Konzentration, so ist die aus dem Vorratsbehälter in das Trennrohr und den Endbehälter transportierte Menge der betrachteten Komponenten

$$\Delta n = q (V_r + V_e) (r_r - r_A)$$

und solange $\tau = \tau_A = \text{const.}$,

$$\Delta n = \tau_A \cdot t . \quad (14)$$

Es bedeuten

- Δn = im Trennrohr befindliche Menge der einen Komponenten
- γ_F = homogenisierte Konzentration nach Versuchsende
- γ_A = Ausgangskonzentration
- V_{tr} = Trennrohrvolumen + schädliches Volumen
- V_e = Volumen des Endbehälters
- V_b = Volumen des Vorratsbehälters
- ρ = Dichte des Gasgemisches
- t = Zeit in Sekunden

Ist der Konzentrationsanstieg $\frac{d\gamma}{dt}$, so wird die aus dem Vorratsbehälter in das Trennrohr und den daran angeschlossenen Endbehälter V_e transportierte Menge

$$\rho \cdot V_e \cdot \frac{d\gamma}{dt} = - \tau^* \cdot \gamma \quad (15)$$

Für kleine Konzentrationen, d.h. $1 - \gamma \approx 1$, und die auch bei dem theoretischen Anfangstransport gemachten Annahmen in Bezug auf τ_A und $\frac{d\gamma}{dt}$ erhält man

$$\rho \cdot V_b \cdot \frac{d\gamma}{dt} = - \tau_A^* \cdot \gamma \quad (15a)$$

mit $\tau_A^* = \frac{\tau_A}{\gamma}$

Die Integration dieser Gleichung (15a) ergibt

$$\gamma_F = \gamma_A \exp - \frac{\tau_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} . \quad (15b)$$

Definieren wir den Anreicherungsfaktor einer Komponente durch

$$A = \frac{\gamma_F}{\gamma_A} = \frac{n + \Delta n}{n} , \quad (16)$$

so ist die im Vorratsbehälter befindliche Menge

$$n = V_b \cdot \rho \cdot r_A \quad (16a)$$

Für die Abreicherung durch den Transport gilt unter Berücksichtigung von Gl. 15a) und 16)

$$A = \frac{r_r}{r_A} = \frac{n + \Delta n}{n} = \exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \quad (16b)$$

Daraus folgt

$$- \frac{\Delta n}{n} = \left(\exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \right) - 1$$

und unter Beachtung von Gl. 16a)

$$- \Delta n = V_b \cdot \rho \cdot r_A \left(\exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \right) - 1 \quad (16c)$$

Diese Menge wird mit umgekehrtem Vorzeichen in das Trennrohr mit Endbehälter hineintransportiert.

$$+ \Delta n = - V_b \cdot \rho \cdot r_A \left(\exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \right) - 1 \quad (16d)$$

In diesem waren bei Versuchsbeginn

$$n = (V_h + V_e) \cdot \rho \cdot r_A$$

enthalten. Die Anreicherung A (Gl. 16) ergibt sich dann zu

$$A = \frac{r_r}{r_A} = \frac{n + \Delta n}{n} = 1 + \frac{\Delta n}{n} = 1 - \frac{V_b}{V_h + V_e} \left[\left(\exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \right) - 1 \right] \quad (17a)$$

Mit $r_r = r_t$, d.h. der mittleren homogenisierten Konzentration nach Versuchsende, lautet Gl. 17a)

$$r_t = r_A + \frac{r_A V_b}{V_h + V_e} \left[\left(\exp - \frac{r_A^* \cdot t}{\rho \cdot V_b} \right) - 1 \right] \quad (17)$$

Diese Gleichung kann unter der Bedingung, daß der Vorratsbehälter so groß ist, daß sich während des Versuchs

die Ausgangskonzentration nicht merklich ändert, in eine Reihe entwickelt werden; dies führt bei Abbruch nach dem ersten Gliede zu

$$\tau_t = \tau_A + \frac{\tau_A}{\rho(V_h + V_e)} \cdot t. \quad (17b)$$

Daraus ergibt sich der experimentelle Anfangstransport

$$\tau_A = \frac{\Delta x \cdot \rho(V_h + V_e)}{t} \quad (18)$$

und daraus

$$\tau_A = \frac{\Delta n}{t}. \quad (14)$$

2.4. Werte der Korrekturfaktoren für die Umrechnung des ebenen auf das radiale Problem

Die in der allgemeinen Transportgleichung eingeführten Korrekturfaktoren ψ' , χ' und χ'' beziehen sich auf die Umrechnung des ebenen auf das radiale Problem, i.e. auf Draht- bzw. konzentrische Trennröhre. Wir führten unsere Versuche mit einem konzentrischen Rohr durch, dessen Radienverhältnis $R_a/R_i \approx 3$ war, wobei R_a den inneren Radius des äußeren und R_i den äußeren Radius des inneren Rohres bedeutet. Für ein Radienverhältnis von $R_a/R_i = e = 2.7$, das sie als quasiebene Anordnung bezeichneten, führten FURRY und JONES (4) folgende Korrekturen in die Transportgleichung ein:

$$\psi' = 1 + 1.721u \log \frac{R_a}{R_i} + \left[-0.243u + 1.503u^2 \right] \left[\log \frac{R_a}{R_i} \right]^2$$

$$\chi' = 1 + \frac{u^2}{7} + \frac{u^4}{21} + \left[1.01u + 0.265u^2 \right] \log \frac{R_a}{R_i} + \left[-0.174 + 0.496u^2 + 0.088u^4 \right] \left[\log \frac{R_a}{R_i} \right]^2$$

$$\chi'' = 1 + \frac{u^2}{3} \left[-0.333u + 0.067u^2 \right] \log \frac{R_a}{R_i} + \left[-0.022u^2 + 0.01u^4 \right] \left[\log \frac{R_a}{R_i} \right]^2$$

$$\text{für } u = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1},$$

wenn T_1 die Temperatur der kalten und T_2 die der heißen Wand bedeutet. Nach den Voraussetzungen, die zu dieser Reihenentwicklung der Korrekturfaktoren führen, dürfte das Radienverhältnis nicht über den Wert $e = 2.7$ hinausgehen; wie bereits erwähnt, hatte unser Trennrohr ein Radienverhältnis von $R_2/R_1 > 3$. Um aber die obengebrachte Berechnung der Korrekturgrößen dennoch auf unsere Versuche anwenden zu können, nahmen wir für diese Rechnung ein Verhältniss von $R_2/R_1 = 2.7$ an. Damit erhalten die Korrekturfaktoren die numerischen Werte

$$\gamma' = 0.957; \beta' = 0.973; \varphi' = 1.089.$$

3. Experimenteller Teil

Die Anlage besteht aus drei Teilen:
dem Trennrohr mit unterem und oberem Vorratsbehälter
und den dazugehörigen Konvektionskreisen,
der Hochvakuumanlage mit Entnahmeapparatur,
der Meßapparatur (elektronischer Teil) und
dem Zählrohr.

3.1. Das Trennrohr (Abb. 1)

Es handelt sich um ein konzentrisches Trennrohr von 300 cm Länge. Es besteht aus einem inneren Messingrohr von 0.6 cm Außendurchmesser, das als Heizrohr dient. In ihm ist durch Porzellanröhrchen isoliert ein 0.5 mm starker Widerstandsdraht (5.3 Ohm/m) gespannt, der am unteren Ende fest mit dem Rohr verlötet ist, so daß das ganze Trennrohr die Erdleitung darstellt. Am oberen Ende wird der Draht mittels einer Feder gespannt, um seiner Wärmeausdehnung bei eingeschaltetem Strom Rechnung zu tragen. Konzentrisch zum Heizrohr verlaufen zwei weitere Messingrohre von 1.8 bzw. 2.8 cm innerem Durchmesser, deren erstes die kalte Wand bildet; in diesem ist das Heizrohr durch sechs Dreibeine in jeweils 50 cm Abstand voneinander zentriert und hochvakuumdicht verlötet. Die Kühlung erfolgt mittels des dritten Rohres durch Leitungswasser. Das Volumen des Trennrohres beträgt 678 cm^3 .

Um am oberen Ende ständig Ausgangskonzentration zu haben, ist das Trennrohr über einen einseitig beheizten Konvektionskreis, in dem ein starker Konvektionsstrom erzeugt wird, mit einem 20 l fassenden Vorratsbehälter verbunden, von dem es mittels zweier Hähne abgetrennt werden kann. Geheizt wird mit 110 V Gleichstrom. Um den Druck im Trennrohr messen zu können, ist am unteren Trennrohrende ein dünnes Kupferröhrchen direkt in den Trennraum eingelötet und über einen Kapillarglashahn an ein Quecksilbermanometer angeschlossen.

Als es sich im Verlaufe der Probemessungen herausstellte, daß für das Trennrohr allein die Einstellzeit zu kurz war, wurde am unteren Trennrohrende ein Endbehälter von 630 cm^3 über einen Konvektionskreis mit beheizter Steigleitung angeschlossen.

Das schädliche Volumen des Trennrohres ist möglichst gering gehalten und beschränkt sich im wesentlichen auf die Ansatzstutzen für die beiden Konvektionskreise und den Ansatzteil für die Entnahmeapparatur. Es beträgt ca. 20 cm^3 . Es läßt sich nach BUSEN (5) bei den Transportmessungen berücksichtigen und spielt bei den Messungen von T_t a priori keine Rolle. Um ein Durchbrennen des Heizdrahtes bei evtl. Ausfall des Kühlwassers zu verhindern, ist in den Kühlmantel ein Kontaktthermometer eingebaut. Ein Relais schaltet bei Überschreitung einer Temperatur des Kühlwassers von ca. 40°C den Heizstrom so aus, daß bei sinkender Kühlwassertemperatur die Anlage erst durch Öffnen des Relais wieder in Betrieb genommen werden kann (sh. Schaltskizze Abb. 2).

Die mittlere Temperatur des Trennrohrinhaltes wurde durch wiederholte Druckmessungen zu 40°C bestimmt. Daraus läßt sich die Temperatur der heißen Wand bei einer Kühlwassertemperatur von 11°C zu 363°K berechnen. Die Temperaturdifferenz ΔT ist demnach 79° .

Übersicht der Trennrohrdaten

l	= 300 cm wirksame Trennlänge
R_a	= 0.9 cm innerer Radius des Trennrohres
R_i	= 0.3 cm äußerer Radius des Heizrohres
Δx	= 0.6 cm Abstand zwischen kalter und heißer Wand
V_{tr}	= 678 cm^3 Volumen des Trennraumes
V_s	= 20 cm^3 schädliches Volumen
V_b	= $19\,600 \text{ cm}^3$ Volumen des Vorratsbehälters
V_e	= 630 cm^3 Volumen des Endbehälters
T_h	= $363.3^\circ\text{K} = 90^\circ\text{C}$ = Temperatur der heißen Wand

- T_k = 284°K = 11°C = Temperatur der kalten
Wand
 T = 313°K = 40°C = mittlere Trennrohrtem-
peratur
 ΔT = 79° Temperaturdifferenz zwischen heis-
ser und kalter Wand
 g = 981 g cm^{-1} = Erdbeschleunigung
 μ = Molenbruch

Unten ist das Trennrohr durch einen weiteren Hahn von der Entnahmeapparatur abgeschlossen. Diese stellt im wesentlichen eine Hochvakuumapparatur dar; außer dem Pumpenteil und den Saugleitungen für Trennrohr und Vorratsbehälter und die Meßanlage führen Leitungen vom Trennrohr zum Zählrohr und von diesem wiederum in den Vorratsbehälter zurück.

3.2. Die Entnahmeapparatur (Abb. 3)

Zur experimentellen Bestimmung des Anfangstransportes muß der Trennrohrinhalt vollständig abgezogen und zur Messung in das Zählrohr gebracht werden. Da hierzu nur ein Teil des Gases verwendet werden kann, war es notwendig, den Trennrohrinhalt zu homogenisieren. Um den Bau einer zusätzlichen Homogenisierungseinrichtung und den Einbau einer Töplerpumpe zum Abpumpen des Trennrohrinhaltes zu umgehen, wurde das Methan in Glaskühlfallen an Blaugel mittels flüssigen Stickstoffs ausgefroren, wobei der Dampfdruck in der Anlage kleiner 10^{-1} Torr war und wir sicher sein konnten, daß das Gas nach dem Auftauen homogen war. Während des Auftauens wird das Zählrohr auf den bestimmten Druck gefüllt und überschüssiges Methan über eine zweite Falle vor dem oberen Vorratsbehälter wieder in diesen zurückgebracht. Letztere Operation erwies sich als notwendig, da nur so der Druck im Vorratsbehälter ohne Zufuhr neuen Gemisches konstant gehalten werden kann. Andernfalls müßte man eine auf Hochvakuum ausgepumpte Druckflasche zuerst mit einer berechneten

ABB. 1 TRENNROHR

ZEICHENERKLÄRUNG:

- ÄR äußeres Rohr
- E Entnahme
- GE Gaseinlaß
- GK großer Konvektionskreis
- H Konvektionsheizung
- HD Heizdraht
- HR Heizrohr
- HV Hochvakuum
- IR inneres Rohr
- KK kleiner Konvektionskreis
- KM Kuhlmantel
- KW Kühlwasser
- St Stromzuführung
- TR Trennrohr
- V_b Vorratsbehälter
- V_e Endbehälter

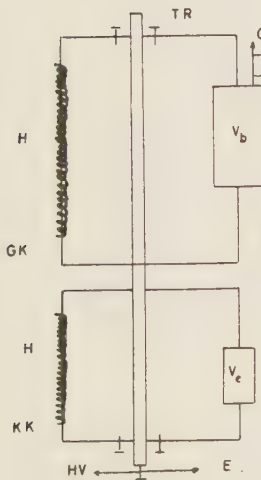
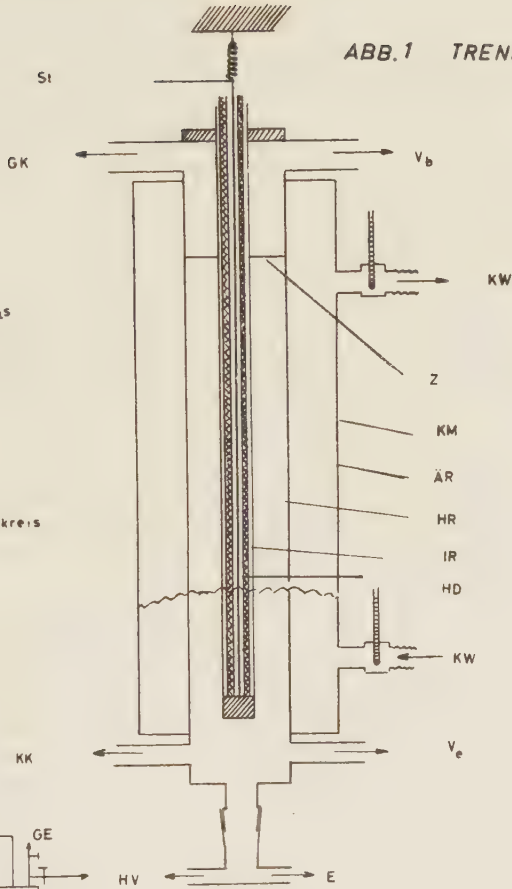


ABB. 1a

ABB. 2

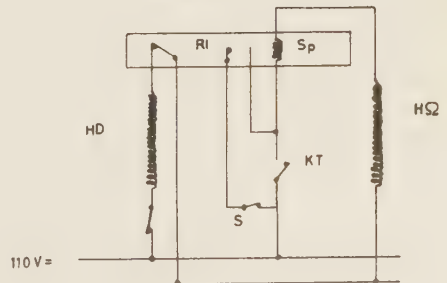
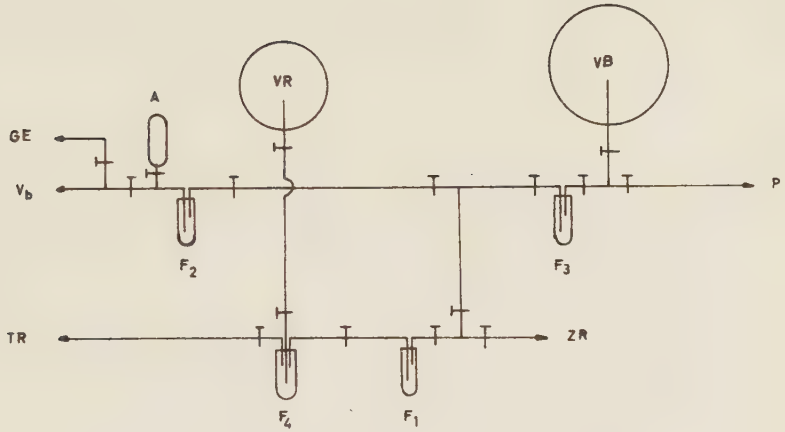


ABB. 3 ENTNAHMEAPPARATUR



A ABFÜLLAMPULLE
F KÜHLFALLEN
GE GASEINLASS
P PUMPENTEIL
TR TRENNROHR

V_b VORRATSBEHÄLTER
VB ISOTOPENVORRAT
VR RESERVEBEHÄLTER
ZR ZÄHLROHR

und abgemessenen Menge des aktiven Materials füllen, um dann aus einer zweiten Flasche inaktives Methan unter Druck zuzugeben; dies müßte bei allen untersuchten Konzentrationen durchgeführt werden. Außerdem wären die jeweils erforderlichen Mengen des aktiven CH_4 zu gering, um mit Sicherheit gehandhabt zu werden. Aus diesen Gründen ließen wir letztere Methode fallen.

3.3. Elektronischer Meßteil

3.3.1. Elektronisch stabilisierter Netzteil (6)

Bei unseren Versuchen war es von Wichtigkeit, daß die zur Messung verwendete Hochspannung auch über längere Zeit konstant blieb. Um dieser Anforderung nachzukommen, ergab sich die Notwendigkeit, die zur Hochspannungserzeugung verwendete Anodenspannung zu stabilisieren. Die zur Anwendung gelangte Stabilisierung läßt eine Stromentnahme bis zu 300 mA bei 300 V zu, wobei die Ausgangsspannung von 150 V bis 400 V regelbar ist.

Beschreibung des Netzgerätes (Schaltskizze sh. Abb. 4)
Ein Transformator mit einigen Wicklungen für die Versorgung der Röhrenheizung transformiert die Netzspannung auf 400 V hoch; diese wird durch eine Doppelweggleichrichterröhre gleichgerichtet und mittels einer nachfolgenden Siebkette geglättet. Im Stabilisierungsteil läßt sich mittels eines Spannungsteilers mit Potentiometer ein Teil der Spannung abgreifen, der dann auf einen Differenzverstärker läuft. Eine Glühbirne VR 105 stellt die Vergleichsspannung. Diesem Teil folgt eine Verstärkerstufe mit zwei parallel geschalteten Trioden, deren Ausgangsspannung direkt die Steuergitter der als Trioden geschalteten Regelpontode steuert. Die Stabilisierung dieser Anordnung beträgt 1 : 1000.

3.3.2. Der Hochspannungsteil (Schaltskizze sh. Abb. 5)

Bei diesem handelt es sich im Prinzip um einen stabilisierten Impulsgenerator. Die Impulse werden von einem Multivibrator erzeugt, der aus einer Doppeltriode 6 SN 7 besteht, deren Gitterableitwiderstand ein Potentiometer darstellt; damit läßt sich die Frequenz des Multivibrators willkürlich variieren. An der Anode werden die erzeugten Impulse abgegriffen und einer Verstärkerröhre zugeführt. Den Anodenwiderstand dieser Röhre bildet eine Induktivität, an welcher die vorher verstärkten Impulse eine hohe Spannung entstehen lassen. Diese wird mittels eines Gleichrichters gleichgerichtet und an dem darauf folgenden Kondensator geglättet. Die Stabilisierung dieser Spannung besorgt die Röhre 2 C 53. Die Ausgangsspannung kann man durch Ändern der Kathodenspannung am Regelrohr 2 C 53 kontinuierlich von 0 bis 10 kV einstellen. Die Spannungskonstanz bei der von uns benötigten Spannung von 4.5 - 6 kV betrug 1/100%.

3.3.3. Der Vorverstärker (Schaltskizze sh. Abb. 6)

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Ausschaltung der von außerhalb stammenden Störungen wurde der Vorverstärker in einem abgeschirmten Gehäuse direkt am Zählrohr angebracht. Das Steuergitter der ersten Röhre ist über einen Kondensator von 0.1 F und 6000 V Betriebsspannung an das Zählrohr angeschlossen.

Im späteren Verlaufe der Versuche ergab sich, daß die Vorverstärkerstufe überflüssig war, da die aus dem Zählrohr stammende Impulshöhe für die Messung mit einem serienmäßigen Zählgerät FH 49 der Fa. Friesecke & Hoepfner ausreichte. Wir ließen daher den Vorverstärker ganz weg und gingen vom Zählrohreingang über den obenerwähnten Kondensator direkt zum Meßeingang.

3.4. Zählrohr zum Nachweis der β -Strahlung des C-14
(sh. Abb. 7 (7))

Das eigentliche Zählrohr befindet sich in einem äußeren Messingzylinder mit 2 mm Wandstärke und 30 mm lichter Weite. Eine Deckplatte ist mit diesem Zylinder fest verlötet, während die andere mittels eines Flansches, der auf den Gegenflansch - ebenfalls fest mit dem äußeren Rohr verbunden - aufgeschraubt wird; hochvakuumdicht wird das System durch einen Gummiring, der in einer entsprechenden Nut des einen Flansches eingebettet ist. Durch einen Metallschliffkern (NS 14.5) kann der ganze Teil an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden. Ein anderer Metallschliffkern (NS 24) dient als Durchführung für die Hochspannung und wird durch eine Glashaube mit eingeschmolzenem Wolframdrahtstift verschlossen.

Das Zählrohr selbst besteht aus einem Elektrolyt-Cu-Zylinder von 1 mm Wandstärke, 28 mm Innendurchmesser und 170 mm Länge; es wird beiderseits von zwei durchbohrten Trolitulscheiben begrenzt. Konzentrisch ist darin ein 0.1 mm starker Wolframdraht als Anode gespannt. Gehalten wird dieser Draht in zwei Trolitulschrauben - zum Nachspannen - mittels kleiner Messingschrauben. Die Zuführung der Hochspannung geschieht durch ein 2 mm starkes Messingrohr, in das der Draht auf der einen Seite eingeschraubt ist, und das selbst auf den obenerwähnten Wolframstift geschoben wird. Zur Isolierung wird dieser Messingstab in ein passendes Trolitulrohr gebracht. Mit dieser Konstruktion wird das elektrische Feld außerhalb des Zählrohres verkleinert, so daß dort keine Entladungen entstehen können, sowie ein homogener Feldverlauf im empfindlichen Zählrohrteil gewährleistet. Prinzipiell kann man mit Zählrohren in zwei verschiedenen Ansprechbereichen arbeiten: im Proportional- bzw. Auslöse- oder Geiger-Müllerbereich.

Beim Arbeiten im Proportionalbereich ist die Größe des

Impulses proportional der Energie des einfallenden Teilchens, während er im Geiger-Müllerbereich von der Energie unabhängig ist. Bei unseren Untersuchungen mit CH_4 als Füllgas konnten wir im Auslösebereich arbeiten; da CH_4 selbstlöschend ist, erübrigt sich der Zusatz von Löschern, was andernfalls zu erheblichen experimentellen Schwierigkeiten geführt hätte. Nachteilig wirkt sich jedoch die leichte Zersetzbarkeit des Methans gegenüber Ionisationen aus, was sich im Laufe einer Messung durch Absinken der Zählrate bemerkbar macht.

Geeicht wurde das Zählrohr durch Aufnahme der Charakteristik mittels der Umgebungsstrahlung bei verschiedenen Drücken (500, 600, 700 Torr), um so die günstigsten Versuchsbedingungen zu finden. (Ergebnisse sh. Diagr. 1). Wie zu ersehen, findet man nach Erreichen der Einsatsspannung einen steil ansteigenden Proportionalbereich und daran anschließend einen verhältnismäßig flachen, langen Geiger-Müllerbereich, der dann in eine Dauerentladung übergeht. Aus diesen Charakteristiken bei verschiedenen Drücken wählten wir als Fülldruck bei unseren Versuchen 600 Torr bei einer Arbeitsspannung von 4.5 kV.

Zu bemerken ist, daß wir auf eine wirksame Abschirmung des Zählrohres sowie auf eine Antikoinzidenzschaltung zur Unterdrückung der Umgebungsstrahlung verzichteten, da bei unseren sämtlichen Messungen der Nulleffekt höchstens 0.5% ausmachte.

Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich eine Totzeit des Zählrohres von ca. 2-3 msek heraus. Außerdem wurde festgestellt, daß bei längerem Gebrauch infolge der Entladungen die Oberfläche des Rohres durch die im Zählgas vorhandenen Verunreinigungen - wahrscheinlich O_2 - anoxidiert wurde, was zu einer Herabsetzung der Ansprechempfindlichkeit führt. Anstelle einer Veredelung der Oberfläche behelfen wir uns durch wiederholtes Polieren mittels Sidol.

Zählrohrcharakteristik

Diagramm 1

○ 500 Torr Fülldruck
x 600
△ 700



ABB. 4 NETZGERÄT

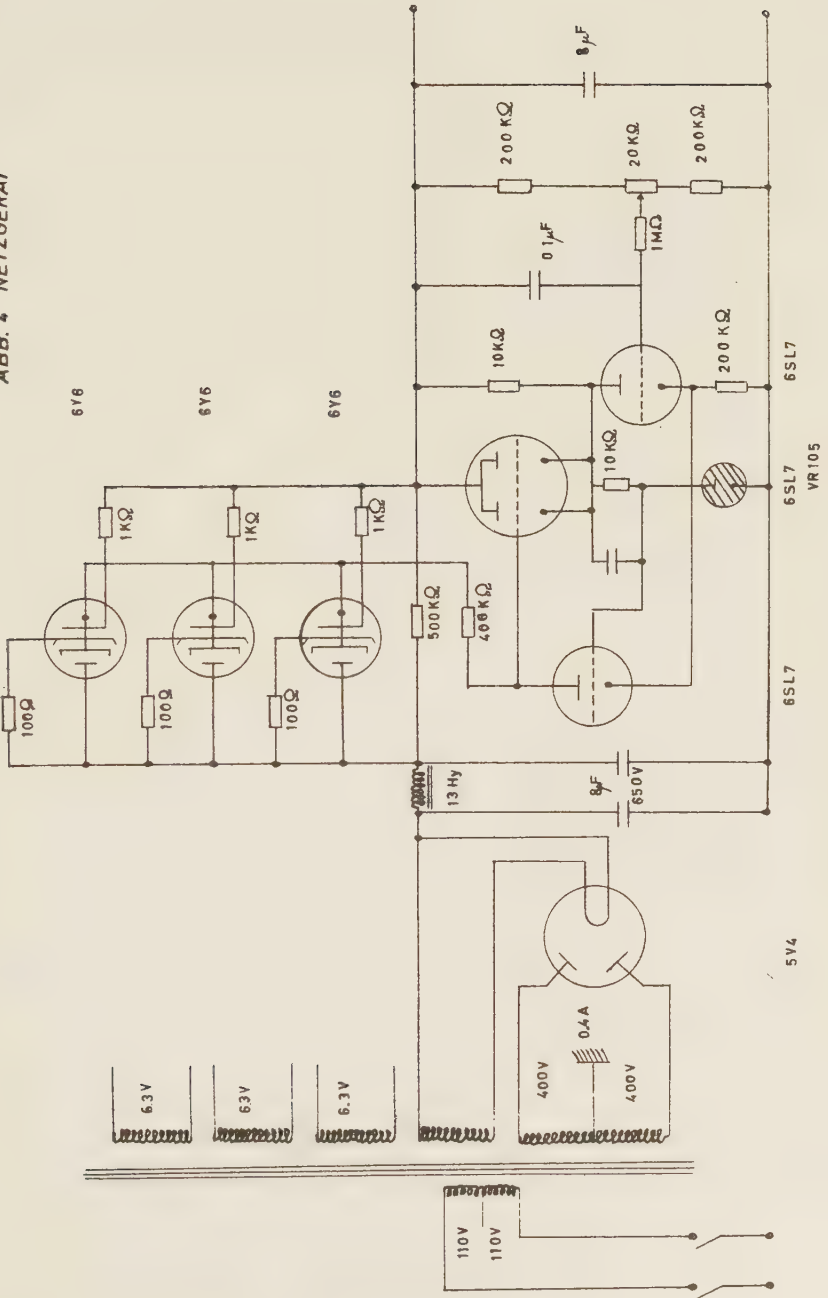
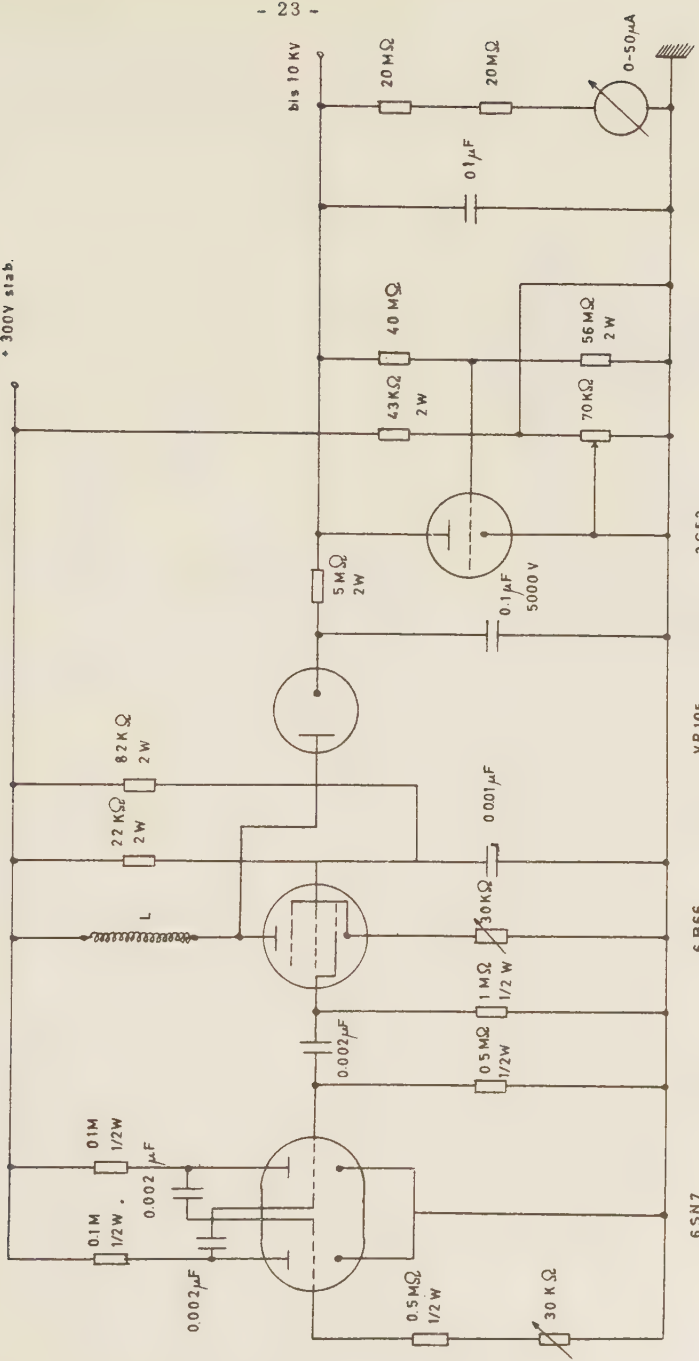


ABB. 5 HOCHSPANNUNGSTEIL

+ 300V stabil.



2 C53

VR105

6 B66

6SN7

ABB. 7 ZÄHLROHR

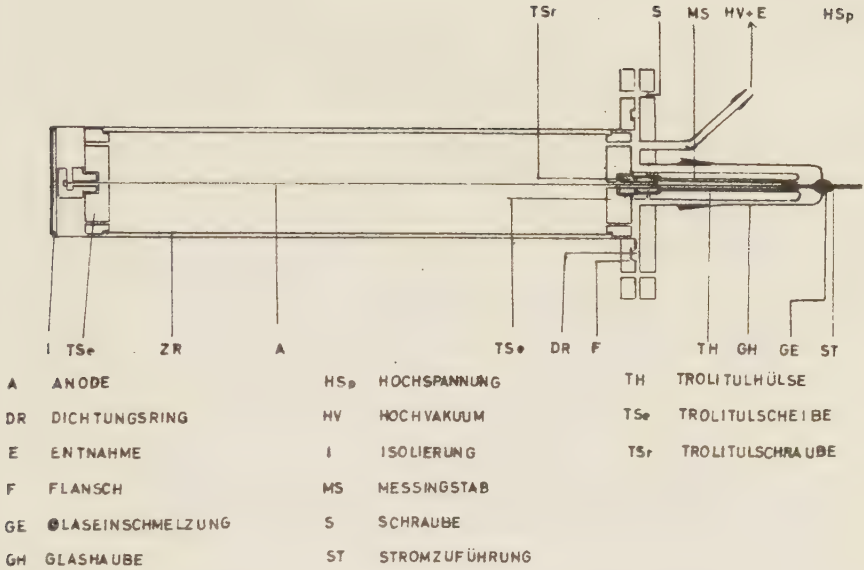
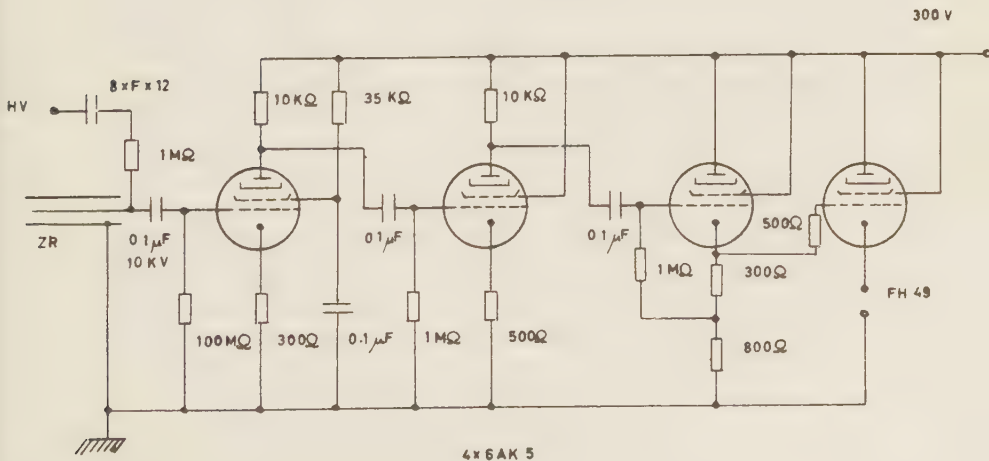


ABB. 6 VORVERSTÄRKER



4. Meßergebnisse und Diskussion

4.1. Problemstellung

Aufgabe unserer Messungen waren Untersuchungen über das Verhalten des Trennrohres bei niederen Isotopenkonzentrationen und die Prüfung der Transportmethode auf ihre Brauchbarkeit hinsichtlich der Altersbestimmung nach der C-14-Methode, wozu vorallem die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gehört. Aus diesen Gründen wählten wir folgende Ausgangskonzentrationen für unsere Versuchsreihen

1240, 1430, 9630 und 55490 Impulse/min.

Dabei sollen die Reihen 2 und 4 sowohl die Reproduzierbarkeit als auch die Genauigkeit des Verfahrens - letzteres selbst bei kleinen Konzentrationsunterschieden - aufzeigen.

Noch kleinere Konzentrationen konnten in unserer Anlage nicht untersucht werden, da wegen des Nulleffektes des Zählrohres die Fehlergrenze zu groß geworden wäre.

4.2. Methodik der Versuche

4.2.1. Bereitung des Isotopengemisches

Zur Herstellung der einzelnen Isotopenkonzentrationen wurde aus einem größeren Vorratsbehälter bereits um den Faktor 10^4 verdünntes aktives Material - entsprechend einer Überschlagsrechnung - in den sorgfältig evakuierten Vorratsbehälter des Trennrohres gebracht und aus einer Stahlflasche mit technisch reinem Methan auf den gewünschten Druck aufgefüllt. Da in letzterem bis zu 1% Verunreinigungen enthalten waren, ließen wir das Trennrohr zur Reinigung längere Zeit laufen und zogen in größeren Zeitabständen jeweils einen Rohrinhalt ab; damit konnten wir sicher sein, daß zum einen die Verunreinigungen entfernt waren, zum anderen aber auch ein

vollkommen homogenes Isotopengemisch vorlag. Anschliessend bestimmten wir die Zählrate.

4.2.2. Versuchsführung und Meßergebnisse

Zu den Messungen wurde das Trennrohr am Anreicherungsende mit einem Endbehälter zur Erzielung möglichst großer Konzentrationsunterschiede verbunden, in den der Transport fließen konnte, während am anderen Ende ein großer Vorratsbehälter für die Konstanthaltung der Ausgangskonzentration sorgte; damit sind die für den Anfangstransport in Gl. 17b) gemachten Voraussetzungen erfüllt. Da nach Gl. 14) der Anfangstransport

$$z_A = \frac{4n}{t} \quad (14)$$

ist, führten wir zu seiner Messung bei jeder Konzentration eine Reihe von Versuchen in Abhängigkeit von der Zeit durch. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde das Trennrohr vom Vorratsbehälter abgesperrt, der Strom abgeschaltet und der Inhalt von Trennrohr und Endbehälter gemeinsam homogenisiert. Daran schloß sich die Bestimmung der Zählrate z Imp./min im Zählrohr an, wozu jeweils ein Teil des homogenisierten Gemisches verwendet wurde. (Eine ausführliche Versuchsbeschreibung findet sich im experimentellen Teil).

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und graphisch in den Diagrammen 2 - 5 wiedergegeben. (Die zuerst aufgeführte Versuchsreihe wurde nur innerhalb des linearen Bereiches durchgemessen).

4.2.3. Umrechnung der Impulsrate in die Molenbrüche

Zur rechnerischen Auswertung der Meßergebnisse müssen wir diese zuerst in die Molenbrüche übertragen.

Aus der spezifischen Aktivität des C-14 von 4.58 Curie/g läßt sich die molare Aktivität des C-14-Methans zu $1.425 \cdot 10^{14}$ Imp./min berechnen. Unser Zählrohr hatte ein Zählvolumen von 102.3 cm^3 , das entspricht bei einem Arbeitsdruck von 600 Torr bei 20°C einer Gasfüllung von 85.3 cm^3 SPT oder umgerechnet $3.36 \cdot 10^{-3}$ Mol.

Tab. 1 Abhängigkeit der Anreicherung von der Zeit

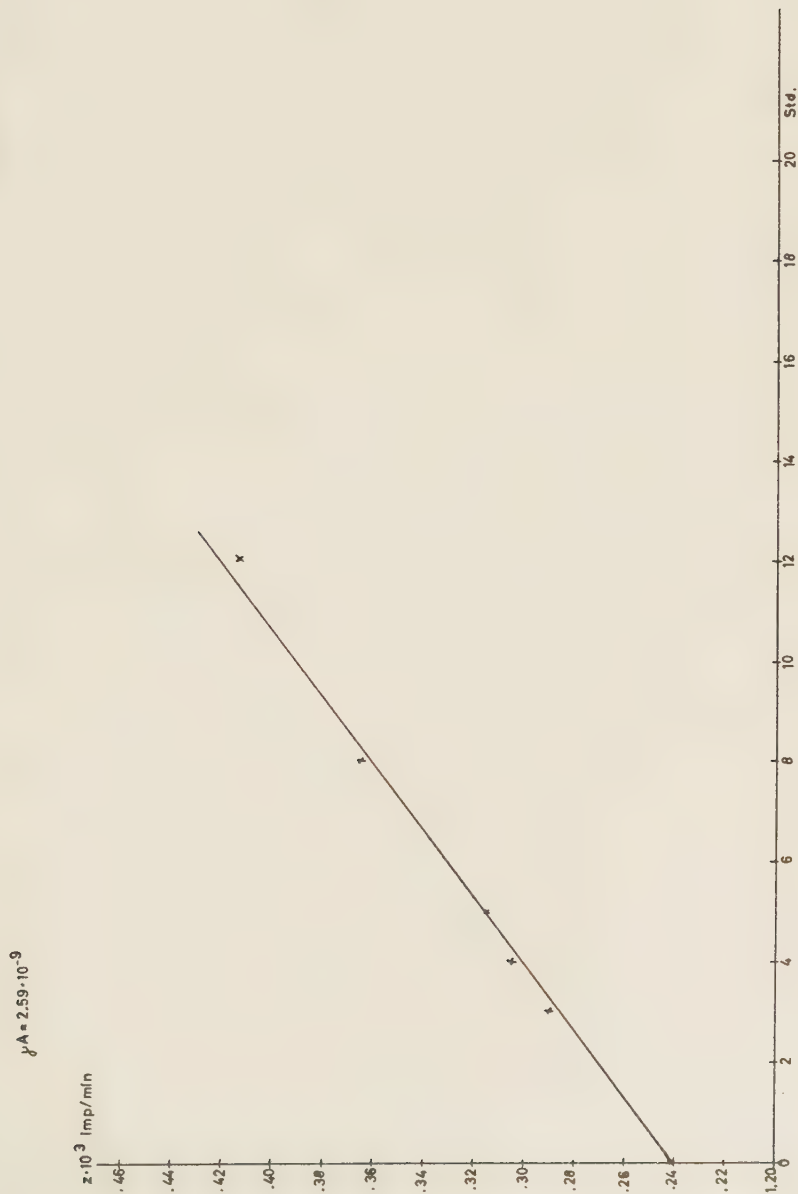
t(Std)	0	3.0	4.0	5.0	8.0	11.0	
$z \cdot 10^3$	1.24	1.285	1.305	1.315	1.365	1.415	

t(Std)	0	2.0	4.0	5.3	6.0	8.75	10.5
$z \cdot 10^3$	1.43	1.47	1.51	1.535	1.555	1.61	1.645
t(Std)	12.67	14.0	15.5	17.0	18.15	20.75	24.25
$z \cdot 10^3$	1.675	1.685	1.70	1.71	1.715	1.72	1.725

t(Std)	0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.6	10.0
$z \cdot 10^3$	9.15	9.41	9.54	9.655	9.88	9.95	10.26
t(Std)	13.0	19.1	24.0				
$z \cdot 10^3$	10.22	10.26	10.27				

t(Std)	0	2.0	4.0	5.15	6.0	7.5	8.67
$z \cdot 10^3$	9.635	9.955	10.16	10.315	10.435	10.595	10.675
t(Std)	9.5	13.3	14.5	22.0			
$z \cdot 10^3$	10.725	10.905	10.955	11.055			

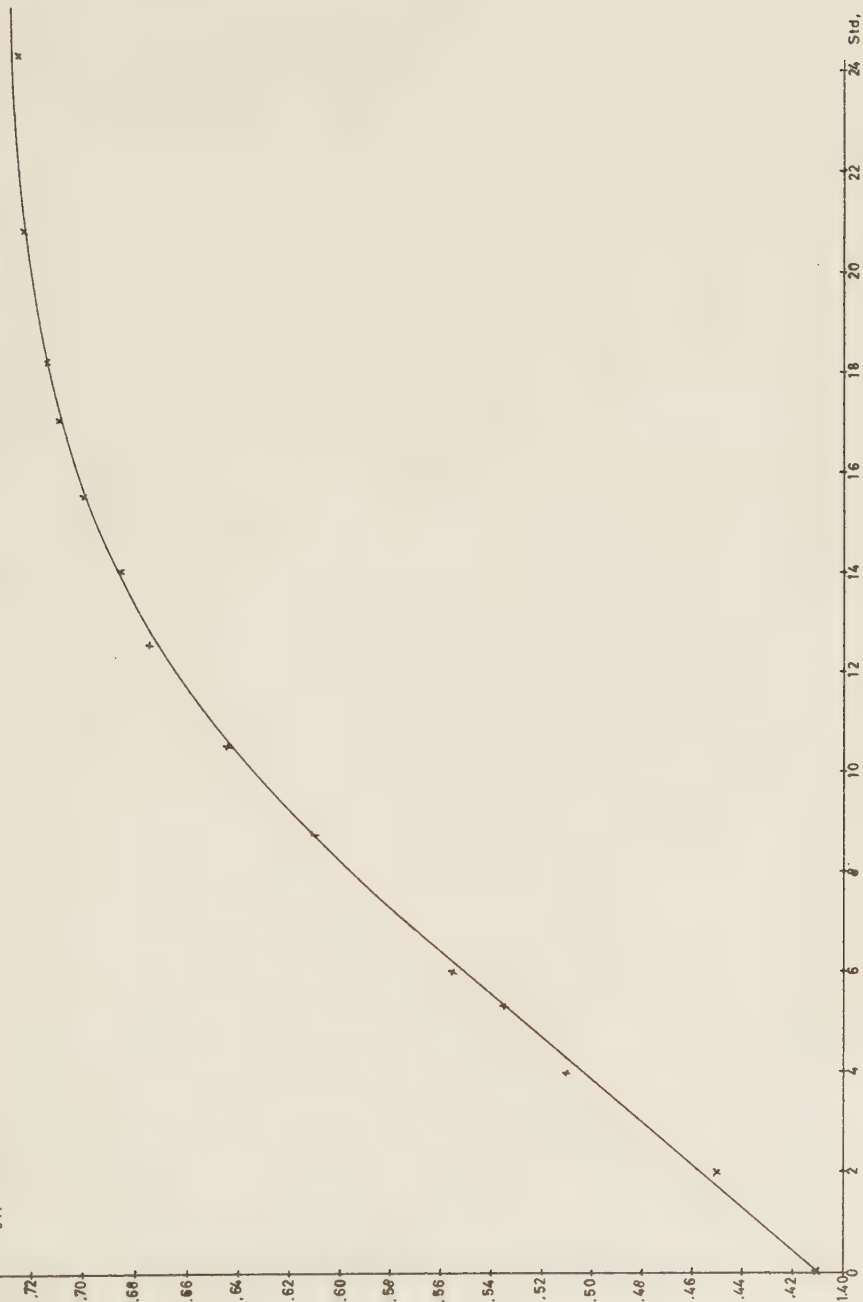
Diagramm 2



$z \cdot 10^3$ Imp/min

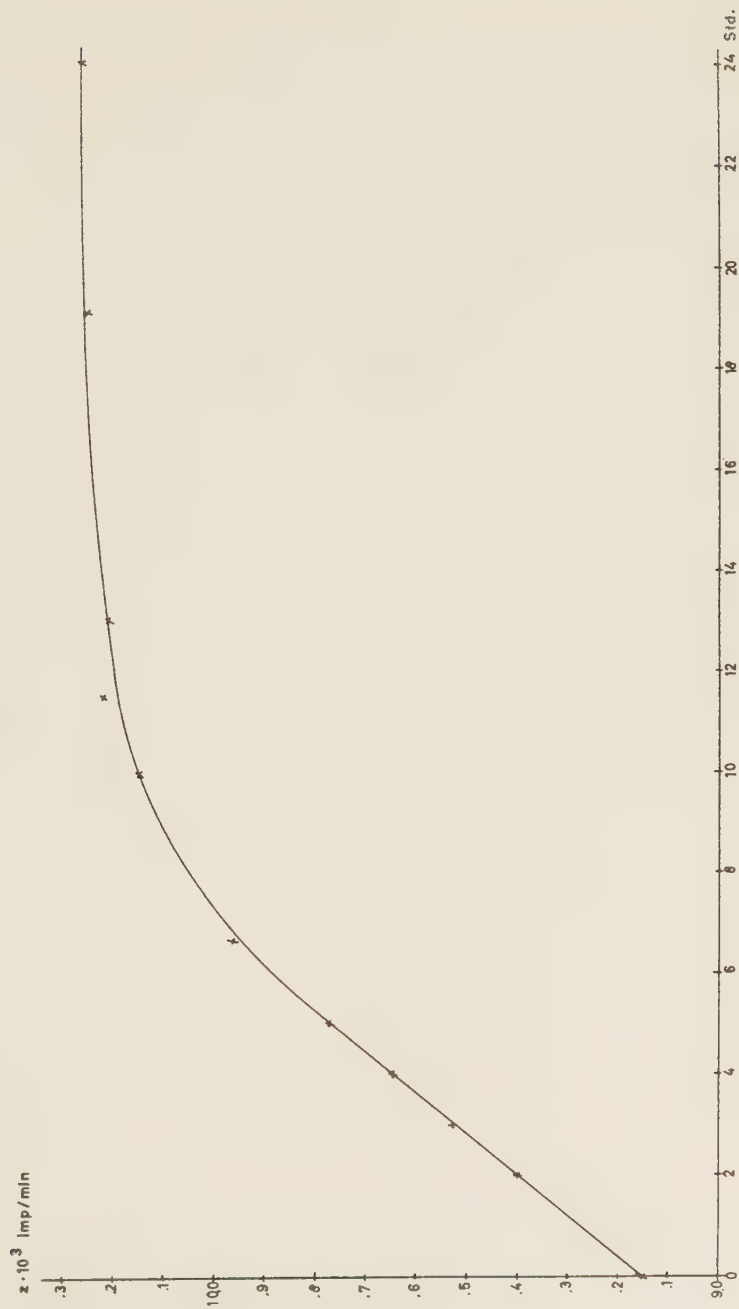
$\gamma_A = 2.98 \cdot 10^{-9}$

Diagramm 3



$$\gamma_A = 191 \cdot 10^{-9}$$

Diagram 4



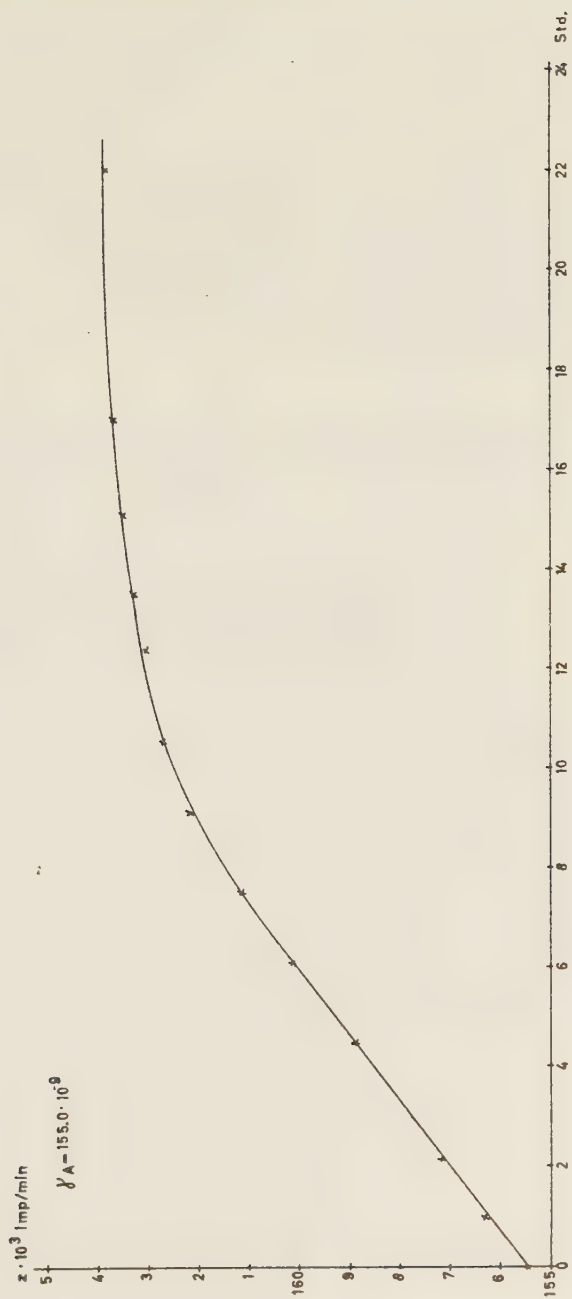
$z \cdot 10^{-3}$ Imp/min

$\gamma_A = 20.1 \cdot 10^{-9}$

Diagramm 5



Diagramm 6



Forts. Tab. 1

t(Std)	0	1.1	2.15	3.0	4.5	6.1	7.5
z · 10 ³	55.49	56.33	57.18	57.71	58.86	60.10	61.15
t(Std)	8.67	10.5	12.35	13.5	15.1	17.0	22.0
z · 10 ³	62.20	62.70	63.03	63.30	63.50	63.70	63.80

Tabelle 2 enthält die Molenbrüche der in Impulsen/min gemessenen Ausgangskonzentrationen.

Tab. 2 Molenbrüche der Ausgangskonzentrationen

z · 10 ³	1.24	1.43	9.15	9.63	55.49
z · 10 ⁻⁹	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0

Die Umrechnung der Anreicherung Δz in Δr erfolgt entsprechend.

4.3. Die Auswertung der Meßergebnisse

4.3.1. Der experimentelle Anfangstransport

Zur Berechnung des Anfangstransportes nach Gl. 14) muß Δr in Gramm ausgedrückt werden. Dazu dient folgende leicht übersehbare Gleichung

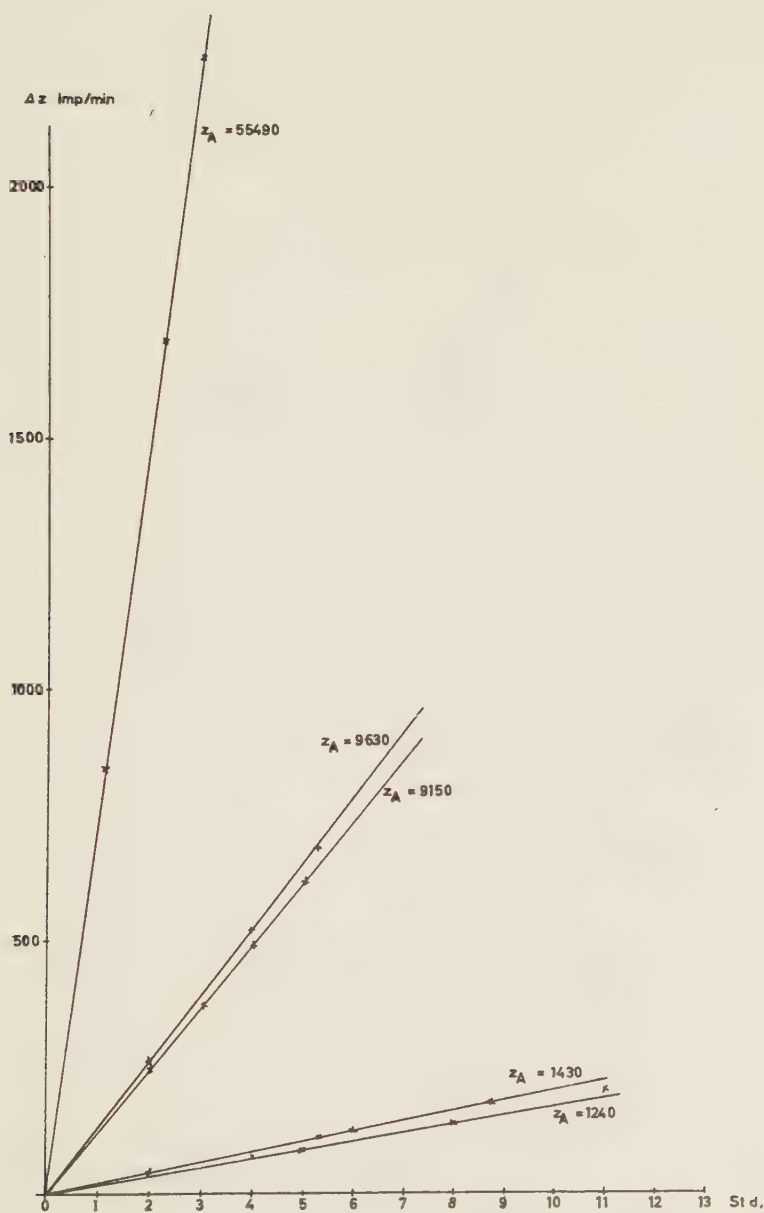
$$\Delta n \text{ (g)} = \left[\frac{\tau_2}{\tau} V_r \cdot \frac{M}{22400} \cdot p \cdot \Delta r \right] \quad (19a)$$

Sie bedarf aber noch einer Korrektur in zweierlei Hinsicht: Einmal setzt sich das Trennröhrvolumen aus einem geheizten Teil, der unter der mittleren Trennröhrtemperatur steht, und dem schädlichen Volumen unter Zimmertemperatur zusammen; zum anderen aber steht auch der Endbehälter unter Zimmertemperatur. Die korrigierte Formel lautet somit:

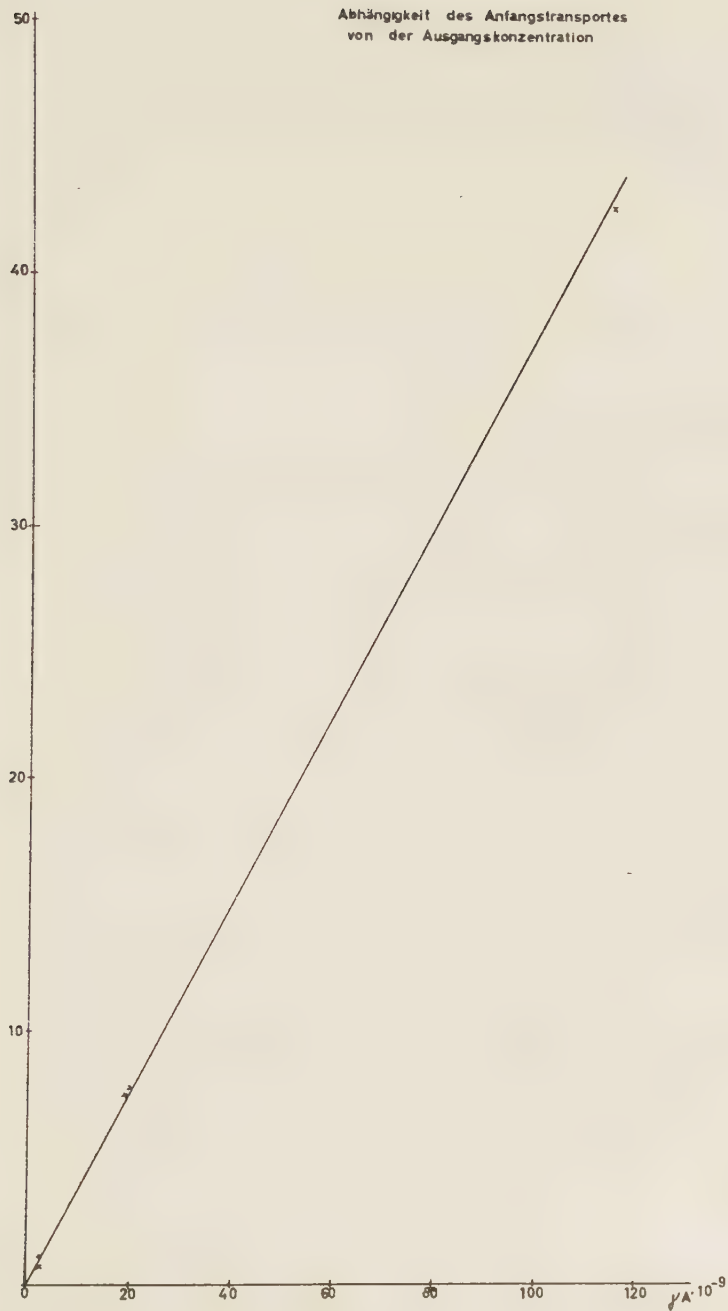
$$\Delta n(g) = \left[\frac{T_e}{T} \cdot V_{tr} + \frac{T_e}{T_e} (V_e + V_s) \right] \cdot \frac{M}{22440} \cdot p \cdot \Delta f \quad (19)$$

Dabei bedeuten	T_0	= 273.3°K
	T	= 313.3°K
	T_1	= 293.3°K
	V_{tr}	= Trennröhrvolumen = 678 cm ³
	V_s	= schädliches Volumen = 20 cm ³
	V_e	= Endbehältervolumen = 630 cm ³
	p	= Arbeitsdruck in Atm.
	t	= Zeit in Sekunden
	Δf	= Konzentrationsunterschied zwischen Ausgangsgemisch und homogenisierter Endkonzentration
	τ_A	= Anfangstransport in g/sec
	22440	= Molvolumen in cm ³ unter Normal- bedingungen
	M	= Molekulargewicht der einen angereicherten Komponenten

Wie Diagramm 6 zeigt, in dem der Einfachheit wegen Δz anstelle von Δf gegen die Zeit für alle Versuchsreihen

Abhängigkeit des Anfangstransportes
von der Zeit

Abhängigkeit des Anfangstransportes
von der Ausgangskonzentration



aufgetragen ist, ergibt sich für nicht allzugroße Versuchszeiten ein linearer Anstieg der homogenisierten Konzentration mit der Zeit, wie dies Gl. 17b) fordert. Wir erhalten die sogenannte Anfangstransportgerade, aus der der Anfangstransport unmittelbar entnommen werden kann, da

$$\tau_A = \frac{\Delta n}{t} \quad (14)$$

Wir erhalten für unsere Versuche

$$\tau_A = f \cdot \Delta t$$

wobei f ein Zahlenfaktor ist, der sämtliche Werte aus der vorhergehenden Umrechnungsformel enthält.

$r_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
f	0.817	0.957	1.01	0.994	0.976

In Tabelle 3 (sh. Seite 31) sind die Anfangstransporte τ_A für die einzelnen Ausgangskonzentrationen bei verschiedenen Anreicherungszeiten wiedergegeben. Aus dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, daß der Anfangstransport - wie die Theorie es fordert - auch bei sehr kleinen Konzentrationen der einen Komponenten, unter der Voraussetzung nicht allzulanger Versuchsdauer, konstant ist.

In Tabelle 4 werden noch einmal die bei unseren Messungen gefundenen Anfangstransporte für die betreffenden Ausgangskonzentrationen zusammengefaßt.

Tab. 4 Ausgangskonzentrationen und Anfangstransporte

$r_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
$\tau_A \cdot 10^{-14}$	0.722	1.11	7.41	7.63	42.7

Tab. 3 Anfangstransport für die einzelnen Ausgangskonzentrationen bei verschiedenen Anreicherungszeiten

$r_A \cdot 10^{-9}$	2.59			2.98		
$t \cdot 10^4$	1.08	1.80	2.88	0.72	1.44	1.908
Δz	45	75	125	40	80	105
$\Delta r \cdot 10^{-10}$	0.94	1.57	2.61	0.835	1.67	2.19
$n \cdot 10^{-10}$	0.768	1.28	2.14	0.799	1.60	2.10
$r_A \cdot 10^{-14}$	0.712	0.712	0.742	1.11	1.11	1.10

$r_A \cdot 10^{-9}$	19.10			20.10		
$t \cdot 10^4$	0.72	1.44	1.80	0.72	1.44	1.908
Δz	250	505	630	265	530	690
$\Delta r \cdot 10^{-10}$	5.28	10.55	13.20	5.54	11.10	14.40
$\Delta n \cdot 10^{-10}$	5.33	10.65	13.33	5.51	11.05	14.30
$r_A \cdot 10^{-14}$	7.41	7.40	7.42	7.65	7.68	7.57

$r_A \cdot 10^{-9}$	115.0		
$t \cdot 10^4$	0.396	0.81	1.08
Δz	840	1695	2220
$\Delta r \cdot 10^{-10}$	17.90	35.20	46.10
$\Delta n \cdot 10^{-10}$	17.45	34.4	44.9
$r_A \cdot 10^{-14}$	44.1	42.5	41.6

Eine Möglichkeit, unsere Ergebnisse zu überprüfen, gibt uns Gl. 15a). Aus ihr ist zu entnehmen, daß der Anfangstransport linear von der Ausgangskonzentration abhängt. Führen wir $\tau_A'' = \frac{\tau_A}{f}$ ein, so erhalten wir mit τ_A'' eine konzentrationsunabhängige Konstante.

Auf unsere Messungen bezogen, ergibt sich für

$$\tau_A'' \cdot 10^{-6} \quad 2.57 \quad 3.91 \quad 4.14 \quad 4.07 \quad 3.96$$

Die Diskrepanz des ersten Wertes ist eine Folge des kleineren Druckes, unter dem diese Versuchsreihe durchgeführt wurde; wie aus der Formel für Δn ersichtlich, geht der Druck linear in den Ausdruck für die Anreicherung ein, d.h. bei geringerem Druck wird auch der Anfangstransport kleiner.

4.3.2. Bestimmung der Ausgangskonzentration aus dem experimentellen Anfangstransport und der homogenisierten Konzentration

Mit Gl. 17) bzw. 17b) ist uns eine Methode gegeben, aus dem experimentell gemessenen Anfangstransport auf die ursprünglich vorliegende Ausgangskonzentration zu schließen.

$$c_A = c_c - \frac{\tau_A}{S \cdot (V_H + V_C)} \cdot t \quad (17c)$$

Dies ist gerade in Bezug auf die C-14-Methode von großer Bedeutung; danach ist es nämlich möglich, nicht mehr bestimmbare Konzentrationen durch Anreicherung im Trennrohr wieder der Analyse zugänglich zu machen und durch Transportmessungen rechnerisch bzw. graphisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden auf die unbekannte Ausgangskonzentration rückzuschließen.

Wenden wir dieses Verfahren der Transportmessungen auf unsere Ergebnisse an, so erhalten wir die in Tabelle 5

zusammengestellten Werte. Es ist bei dem hier zur Anwendung gelangenden Meßverfahren vielleicht günstiger, bei der graphischen Auswertung die unbekannte Ausgangskonzentration nicht mittels einer Ausgleichsgeraden zu eliminieren, sondern durch Verlängerung der wahrscheinlichsten Geraden bis zum Schnittpunkt mit der Ordinaten, da evtl. Fehlmessungen sonst zu stark berücksichtigt werden.

Tab. 5 Vergleich der aus Gl. 17c) berechneten mit der experimentell gefundenen Ausgangskonzentration

$t \cdot 10^{+4}$	1.80	1.908	1.80	1.89	1.08
$\tau_t \cdot 10^{-9}$	2.747	3.199	20.42	21.45	119.61
$\tau_A \cdot 10^{-14}$	0.722	1.11	7.41	7.63	42.7
$\delta_A(u) \cdot 10^{-9}$	2.55	2.93	18.65	19.69	113.87
$\delta_A(w) \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0

Wie Tabelle 5 zeigt, stimmen die aus Gl. 17c) berechneten Werte sehr weitgehend mit den experimentell gefundenen überein - sämtliche Abweichungen liegen innerhalb einer Fehlergrenze von 2.5% - was einmal für die theoretischen Überlegungen, zum anderen aber auch für die Genauigkeit unserer Versuchsmethodik spricht.

4.3.3. Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors α aus dem experimentellen Anfangstransport

Der Thermodiffusionsfaktor ist infolge seiner komplexen Natur und seiner Abhängigkeit von teilweise nur abschätzbaren Parametern eine theoretisch sehr schwer erfaßbare

Größe. Als erste Näherung geben Grew und Ibbs (8)

$$[\alpha]_1 = 5(C-1) \cdot \frac{S_1 f_1 - S_2 f_2}{a_1 f_1^2 + a_2 f_2^2 + a_{12} f_1 f_2} \quad (20)$$

an. C, S und Q sind dabei Funktionen der Stoßintegrale, der Molekülmassen des Stoßquerschnitts und des Potentialparameters, der am besten durch das Lenard-Jones'sche (6,12)-Modell (9) beschrieben wird. Für Moleküle gleichen Durchmessers und fast gleicher Masse, zu denen die Isotopen gehören, leiten genannte Autoren daraus angenähert

$$\alpha = \frac{105}{48} \cdot \frac{\Delta m}{m_1 + m_2} \quad (20a)$$

ab, mit $\Delta m = m_1 - m_2$, wobei m_1 die Masse der schwereren und m_2 die der leichteren Molekülart ist. Diese Näherung ist jedoch nur für starr-elastische Moleküle gültig. Die "Weichheit" eines Moleküls muß durch einen zusätzlichen Faktor R_T berücksichtigt werden, der definiert ist als

$$R_T = \frac{\alpha_{exp}}{[\alpha(\infty)]_1}$$

Damit erhalten wir für α

$$\alpha = \frac{105}{48} \cdot \frac{\Delta m}{m_1 + m_2} \cdot R_T \quad (21)$$

In unserem Falle liefert uns diese Gleichung mit einem R_T -Wert von 0.41, der von anderen Autoren an dem Isotopengemisch $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ (10) gefunden wurde und den wir ohne weiteres übernehmen können, da R_T nur vom elektronischen Aufbau, nicht aber vom Aufbau des Kerns abhängt, für den theoretischen Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha = 0.89 \cdot \frac{2}{84} \cdot 0.41 = 2.14 \cdot 10^{-2}$$

Eine Möglichkeit, den Thermodiffusionsfaktor experimentell zu bestimmen, ist uns in Gestalt von Gl. 13a) gegeben

$$\tau_A = \frac{4}{\pi} \alpha \cdot f_T \cdot \eta \cdot \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^4 \cdot \frac{g \cdot \rho^2 \cdot g}{192 \eta} \cdot \Delta x^2 \cdot \rho' \quad (13a)$$

Formen wir diese Gleichung etwas um, so erhalten wir für

$$\alpha \cdot f_T = \frac{\tau_A}{\frac{4}{\pi} \cdot \eta \cdot \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^4 \cdot \frac{g \cdot \rho^2 \cdot g}{192 \eta} \cdot \Delta x^2 \cdot \rho'} \quad (13b)$$

In dieser Gleichung sind sämtliche Größen entweder aus dem Experiment bekannt oder aus tabellierten Werten für unsere Versuchsbedingungen berechenbar, mit Ausnahme des die Abweichungen des experimentellen vom theoretischen Anfangstransport kennzeichnenden Faktors f_T ; für diesen wollen wir stillschweigend voraussetzen, daß $f_T \approx 1$ ist. Diese Annahme wird aus der Erfahrung gerechtfertigt, da im allgemeinen f_T in der Größenordnung von $1 \pm 0,5$ liegt. In Kapitel 4.3.5. soll f_T für unsere Bedingungen näher untersucht werden.

Die einzelnen Größen in Gl. 13c) haben nachstehende Bedeutungen und Werte:

η	= Zähigkeit des Gasgemisches = $1157 \cdot 10^{-7}$ poise
$\alpha \cdot f_T$	= experimenteller Thermodiffusionsfaktor
η	= Molenbruch der anzureichernden Komponenten
ΔT	= Temperaturdifferenz zwischen kalter und heißer Wand = 79°
T	= mittlere Trennröhrtemperatur = 313°K
q	= Trennraumquerschnitt = 1.413 cm^2
g	= Erdbeschleunigung = 981 g/cm
ρ	= Dichte des Gasgemisches
Δx	= Abstand zwischen kalter und heißer Wand = 0.6 cm
ρ'	= Korrekturfaktor = 1.09
τ_A	= Anfangstransport in g/sec

Die Zähigkeit des Methans bei der mittleren Trennrohrtemperatur läßt sich nach der von Sutherland angegebenen Formel

$$\eta_t = \eta_0 \cdot \frac{1 + \beta C}{1 + \frac{\beta}{T}} \cdot \sqrt{1 + \beta t}$$

aus $\eta_{0^\circ\text{C}} = 1022 \cdot 10^{-7}$ poise mit den Faktoren $C = 164$ und $B = 0.0037$ zu $\eta_{40^\circ\text{C}} = 1157 \cdot 10^{-7}$ poise berechnen. Die Dichte des Gases war bei den Versuchen nicht konstant, da die einzelnen Drücke in den Versuchsreihen verschieden waren, wie dies aus der folgenden Übersicht hervorgeht; sie läßt sich aus ρ_0 nach $\rho_{p,T} = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot p$ leicht berechnen.

$\eta_0 \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.1	20.10	115.0
p (Torr)	670	800	840	830	815
p (Atm.)	0.896	1.05	1.105	1.09	1.07
$\rho \cdot 10^{-4}$	5.61	6.59	6.93	6.84	6.71
$\rho^2 \cdot 10^{-7}$	3.15	4.34	4.80	4.68	4.51

Aus diesen Angaben können wir den Thermodiffusionsfaktor errechnen. In Tabelle 6 sind die Werte für $\alpha \cdot f_T$ bei den verschiedenen Ausgangskonzentrationen zusammengestellt.

Tab. 6 Abhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von der Konzentration

$\eta_0 \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
$f_T \cdot \alpha \cdot 10^{-2}$	2.08	2.06	1.94	1.95	1.98

Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß der Thermodiffusionsfaktor innerhalb der Fehlergrenzen und der Druckabweichungen der einzelnen Meßreihen von der Konzentration unabhängig ist.

Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Grew (11), Ibbs (12) und Clusius (13), die alle eine weitaus größere Konzentrationsabhängigkeit von α fanden, als es die Theorie fordert. Dies liegt nun daran, daß wohl einerseits die Theorie selbst nur eine erste Näherung darstellt, zum anderen aber wurden in den zitierten Arbeiten nur der Elementareffekt bzw. -transport untersucht. Letzterer wird bei kleinen Konzentrationen der einen Komponenten, d.h. $x \ll 1$ - wie Gl. 26) lehrt - sehr klein. Das Trennrohr zeitigt nun durch seine Verstärkung des Elementareffektes und damit auch des Elementartransportes selbst bei kleinsten Konzentrationen noch relativ leicht meßbare Ergebnisse. Die von uns gefundene Konzentrationsunabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors bei Isotopen steht in Übereinstimmung mit der Theorie, wie ein Blick auf Gl. 20a) zeigt und Waldmann (14) mittels Messungen des Diffusionsthermoeffektes bestätigen konnte.

4.3.4. Bestimmung der Endkonzentration aus der homogenisierten Endkonzentration und experimentelle Ermittlungen von P_K

In Kapitel 2.2.2. fanden wir für den Zusammenhang zwischen der homogenisierten und der wahren Endkonzentration die Gleichung (7a)

$$\bar{x}_m = \frac{V_r \cdot \bar{x} + V_e \cdot x_e}{V_r + V_e} \quad (7a)$$

mit

$$\bar{x} = \frac{\Delta x}{\ln \frac{x_e}{x_A}} \quad (12)$$

Gl. 7a) ist insofern noch zu korrigieren, als V_e und V_{tr} unter verschiedenen Temperaturen stehen und sich zu V_{tr} noch das ungeheizte tote Volumen V_g addiert. Damit wird Gl. 7a)

$$r_m = \frac{\frac{T_2}{T_1} V_k \cdot \bar{r} + \frac{T_2}{T_1} (V_e + V_g) \cdot r_s}{\frac{T_2}{T_1} V_k + \frac{T_2}{T_1} (V_e + V_g)} \quad (7b)$$

wenn $T_0 = 273^\circ\text{K}$, $T_1 =$ mittlere Trennrohrtemperatur $= 313^\circ\text{K}$ und $T_2 =$ Zimmertemperatur $= 293^\circ\text{K}$ bedeuten.

Einsetzen sämtlicher Werte ergibt

$$r_m = \frac{\bar{r} + r_s}{2} \quad (7c)$$

Daraus folgt mit Gl. 12)

$$r_m = \frac{r_s}{2} + \frac{4r}{2 \ln \frac{r}{r_A}} \quad (7)$$

Da sich hierin r_s nicht explizit darstellen läßt, muß Gl. 7) auf graphischem Wege gelöst werden (sh. Anhang). Für unsere gemessenen homogenisierten Endkonzentrationen finden wir die in Tabelle 7 aufgeführten wahren Endkonzentrationen.

Tab. 7 Homogenisierte und wahre Endkonzentrationen

$r_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
$r_m \cdot 10^{-9}$		3.59	21.4	23.10	132.5
$r_s \cdot 10^{-9}$		3.795	22.20	24.10	139.0

Damit ist es uns möglich, aus Gl. 6b) den Korrekturfaktor P_K , der die parasitären Strömungen im Trennrohr berücksichtigt, numerisch zu bestimmen. Durch Einsetzen der einzelnen Größen in Gl. 6b) geht diese über in

$$P_K = \frac{\frac{4}{\pi} \cdot \alpha \cdot f_T \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \ell}{0.1 \cdot \eta' \cdot u \cdot \Delta x \cdot \ln q} - \frac{\chi'}{0.1 \eta' \cdot u^2} \quad (6c)$$

Die Umlaufgröße u ist direkt der Messung zugänglich. Wir erhalten aus Gl. 2) für u

$$u = \frac{\tau_A}{\frac{4}{\pi} \cdot \alpha \cdot f_T \cdot g \cdot g' \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \frac{D}{\Delta x} \cdot g'} \quad (2b)$$

In dieser Gleichung ist der Selbstdiffusionsfaktor D nicht bekannt. Da über ihn bei der mittleren Trennrohrtemperatur keine experimentellen Angaben vorliegen, mußten wir ihn theoretisch berechnen. Nach Hirschfelder (15) ist D gegeben durch den Ausdruck

$$D = 0.002628 \cdot \frac{\sqrt{T^3/M}}{p \cdot \sigma^2 \cdot \Omega \cdot T^*}$$

Es sind T = mittlere Trennrohrtemperatur = 313°K

M = Molekulargewicht = 16

p = Druck in Atm.

σ = Stoßdurchmesser = $3.796 \text{ \AA}$

Ω = Stoßintegral = 1.041

$T^* = \frac{k \cdot T}{\epsilon} = \text{reduzierte Temperatur} = 2.20$

$\frac{\epsilon}{k} = \text{Potentialparameter} = 144$

Aus diesen Angaben errechnet sich D zu $0.1115/p$.

Die nachstehende Übersicht bringt die zur Berechnung von P_K erforderlichen Werte.

$\tau_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
$\tau_A \cdot 10^{-14}$	0.712	1.11	7.41	7.63	42.7
$f_{\tau} \cdot 10^{-2}$	2.08	2.06	1.94	1.95	1.98
$g \cdot 10^{-4}$	5.61	6.59	6.93	6.84	6.71
D	0.123	0.105	0.10	0.101	0.103
u	11.1	15.1	16.7	16.3	15.7
u^2	123	227	278	266	246
$\ln \frac{f_E}{f_A}$		0.241	0.153	0.182	0.233
p (Atm.)	0.896	1.05	1.105	1.09	1.07

Tabelle 8 enthält die nach Gl. 6c) ermittelten Korrekturfaktoren P_K .

Tab. 8 Korrekturfaktoren P_K

$\tau_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
P_K		1.95	2.61	2.25	1.86

4.3.5. Berechnung des theoretischen Anfangstransportes und Bestimmung von f_T

Ausgehend von der allgemeinen Transportgleichung erhielten wir für den theoretischen Anfangstransport die Gleichung

$$\tau_A = \frac{4}{15} \cdot \alpha \cdot g(1-g) \cdot \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \cdot \frac{g \cdot \varphi^2 \cdot q}{192 \eta} \cdot \Delta x^2 \cdot \varphi' \cdot f_T \quad (13)$$

Da $g \ll 1$, d.h. $g(1-g) \approx g$ ist, wird

$$\tau_A(44) = \frac{4}{15} \cdot \alpha \cdot g \cdot \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 \cdot \frac{g \cdot \varphi^2 \cdot q}{192 \eta} \cdot \Delta x^2 \cdot \varphi' \cdot f_T \quad (13a)$$

In dieser Gleichung sind uns alle vorkommenden Größen vorgegeben, mit Ausnahme des Thermodiffusionsfaktors α und f_T , da in den Werten, die wir im vorhergehenden Abschnitt gefunden haben, beide Unbekannten zusammengefaßt sind. Setzen wir nun anstelle von $\alpha \cdot f_T$ den aus Gl. 21) berechneten Thermodiffusionsfaktor ein und nehmen an, daß die Abweichungen der experimentell gefundenen Anfangstransporte nur von α abhängen, so können wir aus den so erhaltenen Werten für τ_A (theor.) die Korrekturgröße f_T durch Vergleich der experimentellen und theoretischen Anfangstransporte bestimmen. Zu solchen Vorgehen sind wir berechtigt, da alle anderen Größen der Messung direkt zugänglich sind. In Tabelle 9 ist dieser Vergleich durchgeführt.

Tab. 9 Vergleich des experimentellen mit dem
theoretischen Anfangstransport und f_T

$f_A \cdot 10^{-9}$	2.59	2.98	19.10	20.10	115.0
$\tau_{A(A)} \cdot 10^{-14}$	0.708	1.16	8.21	8.42	46.4
$\tau_{A(2A)} \cdot 10^{-14}$	0.712	1.11	7.41	7.63	42.7
f_T	1.005	0.957	0.903	0.907	0.921

5. Fehlerdiskussion

Abweichend vom üblichen Gebrauche wollen wir dieses Kapitel in zwei Abschnitte unterteilen: Im ersten Teil sollen die systematischen Fehler besprochen werden, die von vorneherein jedem Versuch, bzw. jeder Messung zugrunde lagen, also Bestandteil unserer Versuchsanordnung waren; der zweite Abschnitt behandelt die Fehler, die im Verlaufe der einzelnen Messungen auftraten und von Fall zu Fall verschieden waren.

5.1. Systematische Fehler

5.1.1. Unkontrollierbare scheinbare Trenneffekte

Hierunter fallen in der Hauptsache Fehler, die beim Überführen des Gases vom Trennrohr in den Meßteil auftraten.

Beim Füllen des Zählrohres mit dem vorher an Blaugel bei Stickstofftemperatur adsorbierten Trennrohrinhalt bleibt immer ein Rest des Gases in der Falle zurück,

der erst bei höherer Temperatur desorbiert und sich auch durch Abpumpen nicht entfernen läßt. Dieser Rest hat unter Umständen einen größeren Gehalt an C-14, da wir am unteren Trennrohrende abzogen und damit auch die stärker angereicherte Fraktion zuerst einfroren. Bei der nächsten Messung wird dieser Rückstand in ein Sorptionsgleichgewicht mit der neuen Füllung treten und insgesamt deren Zählrate etwas erhöhen.

5.1.2. Arbeiten ohne Antikoinzidenzschaltung

Ein anderer systematischer Fehler war der, daß wir auf eine Antikoinzidenzschaltung verzichteten. Wie aber bereits im experimentellen Teil erwähnt, ist dieser und der vorher besprochene Fehler ohne größere Bedeutung, da wir schon mit Rücksicht darauf unsere Versuche mit entsprechend höheren Impulsraten durchführten.

5.1.3. Adsorption an der Zählrohroberfläche

Auch an der Zählrohroberfläche wird an den Wänden etwas Gas adsorbiert, das sich selbst bei gründlichem Abpumpen nicht vollständig entfernen läßt; seine Aktivität trägt zusätzlich zur Erhöhung der Impulsrate des zu messenden Gases bei. Wir bestimmten diesen zusätzlichen Nullpegel zur Kontrolle bei unserer letzten Versuchsreihe und fanden bei einer Ausgangskonzentration von 55 500 Imp./min nach Abpumpen des Zählrohres und anschließender Füllung mit inaktivem Methan eine Zählrate von 720 Imp./min, das sind 660 Imp./min oder ca. 1% der Ausgangskonzentration mehr, als zu Beginn der Versuche bei den

Eichmessungen zur Aufnahme der Zählrohrcharakteristik festgestellt wurden. Es kann angenommen werden, daß bei den anderen Konzentrationen die Verhältnisse nicht anders waren, d.h. die Erhöhung der Zählrate 1% nicht wesentlich überschreitet.

Insgesamt läßt sich also bei der Betrachtung dieser systematischen Fehler sagen, daß sie auf die Genauigkeit der Messungen keinen entscheidenden Einfluß haben und bei stets gleicher Versuchsführung ohne Bedeutung sind.

5.2. Spezifische Fehler der einzelnen Messung

5.2.1. Durch die äußeren Bedingungen verursachte Fehler

Infolge ihrer Empfindlichkeit ist die radioaktive Analyse sehr weitgehend von den äußeren Bedingungen, unter denen sie durchgeführt wird, abhängig. Im besonderen gilt dies für eine Gasanalyse, wobei Druck und Temperatur die wichtigste Rolle spielen. Wir waren daher bei unseren Versuchen darauf bedacht, möglichst gleichbleibende Versuchsbedingungen zu schaffen. Bei den ersten Versuchsreihen konnte die Raumtemperatur unberücksichtigt gelassen werden, da diese im Sommer - wie laufende Messungen zeigten - nur wenig um einen Mittelwert von 20°C schwankte. Abweichungen vom Fülldruck des Zählrohres rechneten wir auf 600 Torr um. Dies ist zulässig, da sich die Zählrohrcharakteristik in Bereichen von einigen Torr nicht ändert. Bei den beiden letzten Meßreihen, die im Herbst durchgeführt wurden, mußte in den meisten Fällen von der Versuchstemperatur auf eine Durchschnittstemperatur von 18°C bezogen werden. Wir schätzten den Fehler, der dabei insgesamt entstand,

nicht höher als 3% ein, wie durch Messungen auch bestätigt werden konnte.

5.2.2. Durch die Zählanlage bedingte Fehler

Unangenehmer und schwerer kontrollierbar waren Fehler, die durch die schlechten Eigenschaften des Methans als selbstlöschendes Zählgas auftraten. Diese machen sich in einer auffälligen Abnahme der Zählrate im Verlaufe einer Messung mit der Zeit bemerkbar. Die Minderung kommt dadurch zustande, daß durch die Ionisationen - vorallem bei hohen Impulsraten - Radikale entstehen, die als Elektronenfänger wirken und einen Teil der Zerfälle nicht zur Anzeige gelangen lassen. Um dies zu verhindern, müßte man Substanzen zusetzen, die diese Radikale abfangen; damit kämen aber Verunreinigungen, die die Versuchsergebnisse verfälschen würden, in das Gas, das nach der Messung wieder in den Vorratsbehälter überführt wird. Wir standardisierten daher die Versuchsbedingungen dahingehend, daß wir unsere Messungen immer unter den gleichen zeitlichen Bedingungen durchführten. Von diesem Standpunkt aus gesehen, werden immer die einzelnen Messungen etwas zu niedrig ausfallen. In gleicher Richtung wirkt die oberflächliche Oxydation des Zählrohres im Laufe der Zeit. In unserem Gas mußten noch geringe Mengen Sauerstoff und anderer oxydierender Stoffe enthalten sein, die die blank polierte Oberfläche des Zählrohres angriffen und sie mit einer dünnen Oxydschicht bedeckten; damit konnten die auftretenden positiv geladenen Ionen an der Kathode nicht rasch genug entladen werden und verursachten dadurch letztlich eine Schwächung des Feldes, die zur Vergrößerung der Totzeit des Zählrohres und zur Verkleinerung der Impulshöhe unter die von

unserem Zählgerät erfaßbare Mindesthöhe führen konnte. Daß dies wirklich der Fall war, ließ sich an einem angeschlossenen Oszillographen sichtbar machen. Das Auftreten dieser Störung beschränkte sich auf sehr hohe Impulsraten. Abhilfe schufen wir durch wiederholtes Polieren der Oberfläche mit Sidel.

5.3. Abweichungen des Experimentes von der Theorie

Diese sollen anhand des theoretisch berechneten Thermodiffusionsfaktors und unserer aus den Experimenten gefundenen Werte diskutiert werden. Tabelle 9 zeigt beim Vergleich der theoretisch berechneten mit den gemessenen Werten für τ_4 Abweichungen bis zu 10%. Hierzu tragen sämtliche Störungen bei, die einmal die Strömungsverhältnisse im Trennrohr beeinflussen können, wie dies die Dreibeinzentrierung und andere Unebenheiten am Heizrohr bzw. äußeren Rohr sind, andererseits aber auch Größen, die in die Rechnung eingehen, deren Werte aber a priori insofern unsicher sind, als sie einer direkten Messung nicht zugänglich gemacht werden können. Darunter fallen die mittlere Trennrohrtemperatur, die auf dem Umwege über Druckmessungen erhalten wird, und die aus ihr ermittelte Temperatur der heißen Wand. Außerdem können im Verlaufe eines Versuches Störungen durch wiederholte Änderungen der äußeren Versuchsbedingungen, wie der Außentemperatur, auftreten, die zu einer fortwährenden Druckänderung im Trennrohrsystem führen und den Aufbau des Konzentrationsgradienten in senkrechter Richtung beeinflussen können.

Eine weitergehende Untersuchung dieser Abweichungen von der Theorie, wie die Bestimmung des f_{τ} -Faktors, würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, da hier nur das Verhalten des Transportes bei sehr kleinen Konzen-

trationen der einen Komponente geprüft und die Anwendbarkeit des Transportverfahrens hinsichtlich einer Verbesserung der C-14-Methode untersucht werden sollte. Außerdem sei an dieser Stelle noch bemerkt, daß die Theorie selbst nur eine erste Näherung darstellt, also die Verhältnisse nicht vollständig exakt zu beschreiben vermag. Das alles schmälert aber in keiner Weise den Wert der Versuche im Hinblick auf die obengenannte Anwendung des Verfahrens.

6. Zusammenfassung

Bei unseren Untersuchungen des Anfangstransportes am Isotopengemisch $^{12}\text{CH}_4$ und $^{14}\text{CH}_4$ mit sehr kleinen Konzentrationen an $^{14}\text{CH}_4$, wurde dessen Konzentrationsabhängigkeit bestimmt; sie ergab sich - entsprechend der Theorie - als linear.

Zudem konnten wir aus den vorliegenden Meßergebnissen die von der Theorie geforderte Konzentrationsunabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α bei Isotopengemischen bestätigen und ihn selbst in Verbund mit f_T , einer Größe, die die Abweichungen des Experimentes von der Theorie berücksichtigt, bestimmen.

Es wurde weiterhin eine Methode entwickelt, die wahre Konzentration aus der homogenisierten zu berechnen. Mit den danach gefundenen Werten für die Endkonzentration konnte P_K , der die parasitären Strömungen im Trennrohr kennzeichnende Faktor, für die einzelnen Meßreihen berechnet werden.

Aus allem geht hervor, daß das Transportverfahren für die Altersbestimmung nach der C-14-Methode eine weitgehende Verbesserung darstellt. Seine Anwendung muß einer gesonderten Arbeit überlassen bleiben.

7. Literaturverzeichnis

- | | | |
|------|--|---|
| (1) | K. Clusius und G. Dickel | Z.f.phys. Chem. (B) 44
(1938) 397 ff. |
| (2) | G. Dickel | |
| (3) | G. Dickel | Analytische Methoden,
Lunge - Berl |
| (4) | R.C. Jones und H.W.Furry | Rev. mod. Phys., 18. 153
(1946) |
| (5) | K.H. Busen | Diss. Univ. München,
Mitte 1956 |
| (6) | E. Fünfer und
H. Neuert | Zählrohre und Scintilla-
tionszähler, Verlag G. Braun,
Karlsruhe 1954 |
| (7) | H. Suntheimer | Diss. Univ. München,
Mitte 1956 |
| (8) | K.E. Grew & T.L. Ibbs | Cambridge Monographs on
Physics, Cambridge 1952 |
| (9) | J. Lenard - Jones | zu finden bei (15) |
| (10) | O. Nier | Phys. Rev. 56, 1009 (19
ibid. 57, 30 |
| (11) | K.E. Grew & Atkins | Proc. Phys. Soc. 48, 445 |
| (12) | T.L. Ibbs et al. | Proc. Roy. Soc. A 178, 380
(1941) |
| (13) | K. Clusius | Z. Naturf. 10a ("Trennschaukel") |
| (14) | L. Waldmann | Z. Physik 124, 2 (1947) |
| (15) | J. Hirschfelder,
Th. Curtiss, B. Bird | Molekular Theory of Gases
and Liquids, New York 1954 |

8. Anhang

Tabelle zur graphischen Auswertung der Funktion

$$f_m = \frac{f_E}{A} + \frac{\Delta f}{2 \ln \frac{f_E}{f_A}}$$

f_E	f_A	$\ln \frac{f_E}{f_A}$	$\Delta f^{(m)}$	f_m
$2.75 \cdot 10^{-9}$	$2.59 \cdot 10^{-9}$	0.16	0.058	2.745
3.00		0.41	0.148	2.89
3.25		0.66	0.227	3.08
3.50		0.91	0.300	3.27
3.75		1.16	0.371	3.44
$3.00 \cdot 10^{-9}$	$2.98 \cdot 10^{-9}$	0.02	0.011	
3.25		0.27	0.086	3.19
3.50		0.52	0.161	3.365
3.75		0.77	0.231	3.545
4.00		1.02	0.292	3.75
$2.00 \cdot 10^{-8}$	$1.91 \cdot 10^{-8}$	0.09	0.045	1.982
2.10		0.19	0.095	2.047
2.20		0.29	0.139	2.14
2.30		0.39	0.186	2.20
2.40		0.49	0.228	2.275
$2.10 \cdot 10^{-8}$	$2.01 \cdot 10^{-8}$	0.09	0.044	2.07
2.20		0.19	0.088	2.17
2.30		0.29	0.133	2.235
2.40		0.39	0.179	2.29
2.50		0.49	0.217	2.38
$1.20 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-7}$	0.05	0.042	1.194
1.25		0.10	0.082	1.233
1.30		0.15	0.122	1.265
1.35		0.20	0.159	1.302
1.40		0.25	0.197	1.335

$$\gamma_m = f(\gamma_E)$$

$$\gamma_m \cdot 10^{-9}$$

4.0

.8

.6

.4

.2

3.0

.8

2.2

$$\gamma_E \cdot 10^{-9}$$

.8

.4

.2

3.0

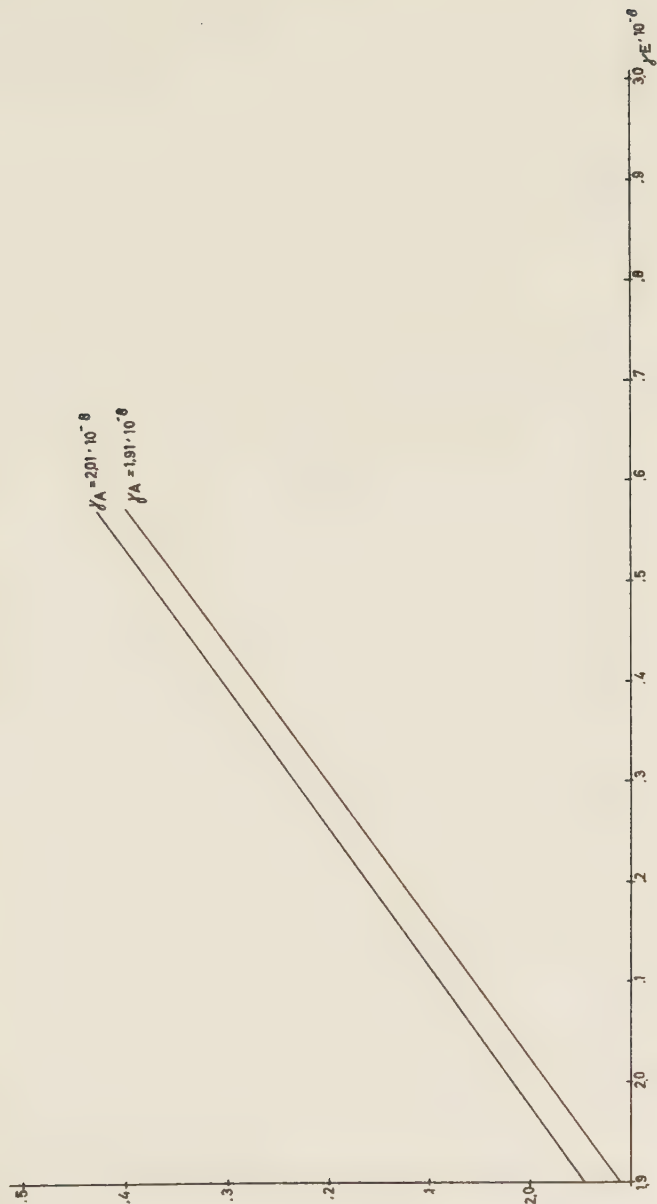
.8

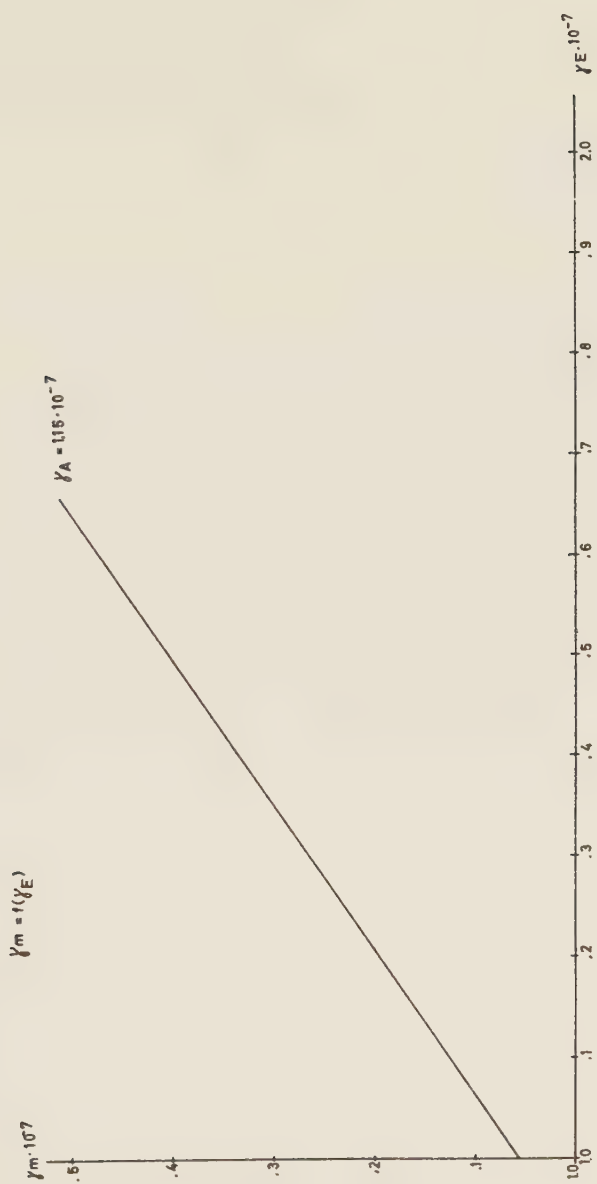
$$\gamma_A = 2.98 \cdot 10^{-9}$$

$$\gamma_A = 2.59 \cdot 10^{-9}$$

$$\gamma_m = f(\gamma_E)$$

$$\gamma_m \cdot 10^{-8}$$





Lebenslauf

Am 22. April 1932 wurde ich, Horst Peter Brümmer, in Mönchengladbach / Rhld. geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und Dinkelsbühl und anschließend von 1942 bis 1951 die Oberrealschule in Nürnberg, Dinkelsbühl und Ansbach. Im Oktober 1951 legte ich die Reifeprüfung ab. Im S.S. 1952 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. Im Herbst 1955 unterzog ich mich der Diplomchemiker-Vorprüfung und im W.S. 1957/58 der -Hauptprüfung. Nach Beendigung der Diplomarbeit am Phys. chem. Institut der Universität München begann ich im W.S. 1958/59 mit der vorliegenden Arbeit. In den Ferien war ich häufig als Werkstudent tätig. Seit Dezember 1959 bin ich verheiratet.

